

第四章

金属の結晶電析過程における電流振動

第四章

金属の結晶電析過程における電流振動

はじめに

本章では、エチレンオキシド鎖の長さが異なる二種類のN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミン(POOA)共存下で、硫酸酸性水溶液から電位規制法によりカドミウムを結晶電析させる際に観測される電流振動の発現機構、および電流振動の振幅・周期に及ぼすハロゲン化物イオンの影響について検討した。

最初に、低濃度のカドミウムイオンを含む硫酸酸性水溶液にPOOAを添加して電流-電位曲線を測定し、固体電極上におけるカドミウムイオンの還元に及ぼす二種類のPOOAの抑制効果について検討した。さらに、高濃度のカドミウムイオンを含む溶液にPOOAを添加して電流-電位曲線と電流-時間曲線を測定し、電流振動が発現する電位範囲を求めた。

次に、電位規制法によりカドミウムを結晶電析させる際の電流-時間曲線を測定し、振動の振幅・周期に及ぼす電解電位、POOA濃度とカドミウムイオン濃度の影響について検討した。さらに、この実験結果に“第三章金属イオンのポーラログラフ的還元に及ぼす有機カチオンの抑制効果”で得た基礎的な知見を併せ、電流振動の振幅・周期の変化とPOOAの抑制効果との関係について考察した。また、電流振動が観測される際に得られる電析カドミウムの表面形態を観察し、カドミウムの結晶成長に及ぼすPOOAの影響を吟味した上で、電気化学的な実験結果と結晶学的な実験結果とを併せ、POOA共存下でのカドミウムの結晶電析過程において観測される電流振動の発現機構を明らかにした。

また、“第三章金属イオンのポーラログラフ的還元に及ぼす有機カチオンの抑制効果”において述べたように、陰極上に特異吸着するハロゲン化物イオンは、カドミウムイオンの還元に対する有機カチオンの抑制効果を弱める作用を示す。そこで、POOAとハロゲン化物イオンを共存させて電流-電位曲線と電流-時間曲線を測定し、さらに電析カドミウムの表面形態の観察を行い、電流振動の振幅・周期に及ぼすハロゲン化物イオンの影響について検討した。

1 N,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミン 共存下での カドミウムの結晶電析過程における電流振動

1. 1 実 験

1. 1. 1 装置と方法

電流-電位曲線と電流-時間曲線の測定ならびに電析カドミウムの表面形態と結晶配向の検討に用いた装置と方法は，“第一章金属の結晶電析過程における電位振動”で用いたものと同じである。

1. 1. 2 試薬と電極材料

使用した試薬は“第三章3カドミウムイオンのポーラログラフ的還元に及ぼすN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミンの抑制効果”で用いたものと同じである。陰極には、前処理(第一章1)した低炭素鋼板(日新製鋼製NCB)の上にカドミウムを電析($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{M CdSO}_4 + 0.05\text{mM POOA-4}$, 0.9A/dm^2 , 90クーロン)させたものを用いた。電析カドミウム陰極の表面写真とX線回折図を図4-1に示す。この電析カドミウム陰極の表面には、板状結晶が積層した集合体が数多く認められた。また、X線回折図には、カドミウム結晶の(00・1)面による(00・2)と(00・4)回折線が認められた。陽極には白金板(田中貴金属製、純度99.9%)を用いた。

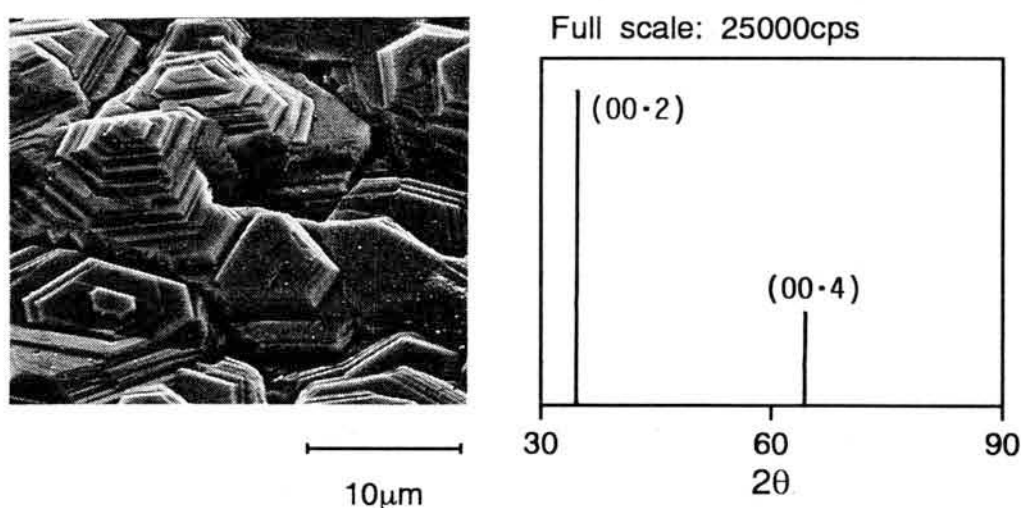


図4-1 電析カドミウム陰極の表面写真とX線回折図

溶液： $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{M CdSO}_4 + 0.05\text{mM POOA-4}$,

電流密度： 0.9A/dm^2 , 電析量： 90クーロン

1. 2 実験結果

1. 2. 1 P00A共存下で測定した電流－電位曲線

カドミウムイオンの還元・析出に及ぼすP00A-1の影響について検討するために、電析カドミウムを陰極として測定した電流－電位曲線を図4-2に示す。0.1Mのカドミウムイオンを含む溶液について測定したところ、 -0.64V からカドミウムイオンの還元による電流が流れ始め、単調増加する曲線を得た(図4-2,(1))。0.05 mMのP00A-1を加えた場合には、 -1.0 から -1.15V の電位範囲に限界電流が現れた(図4-2,(2))。1mM以上のP00A-1を加えた場合には、 -0.82 から -1.04V の電位範囲において電流が減少し、 -1.06 から -1.2V の電位範囲において、 0.04A/dm^2 まで電流が抑制されたN字型の曲線を得た(図4-2,(3)(4))。いずれの場合にも、 -1.2V より負側の電位で、陰極から水素気泡が発生した。

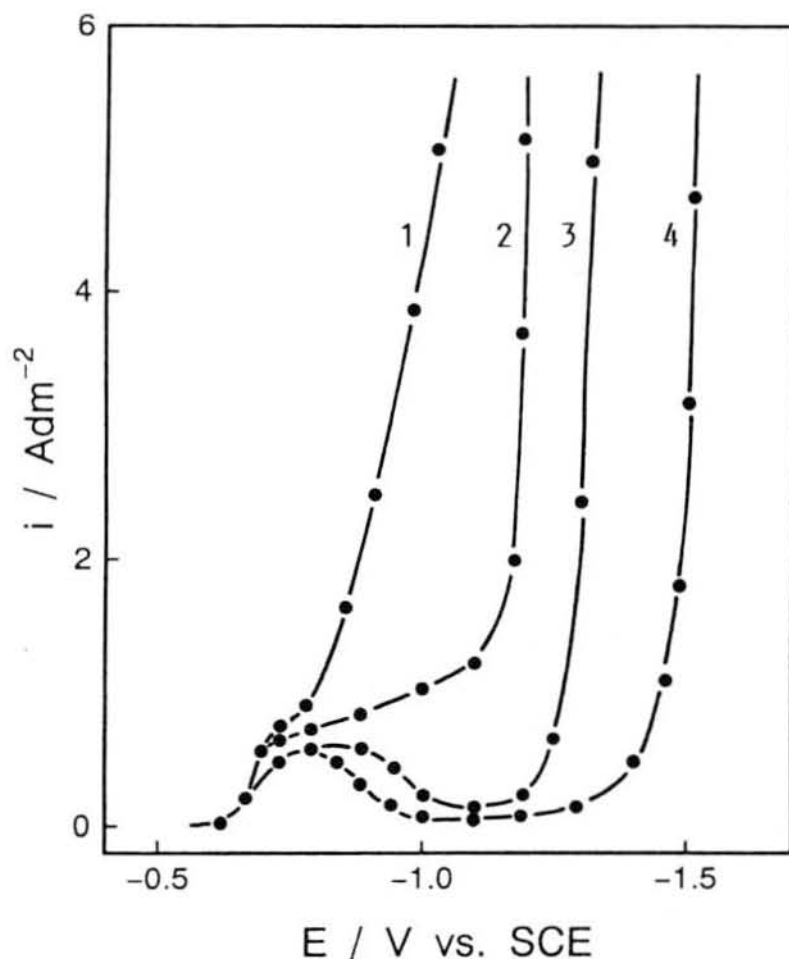


図4-2 P00A-1共存下で測定したカドミウムイオンの電流－電位曲線

溶液：1) $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{M CdSO}_4$, 2) 1)+ 0.05mM P00A-1 ,

3) 1)+ 1mM P00A-1 , 4) 1)+ 5mM P00A-1

0.1Mのカドミウムイオンを含む硫酸酸性水溶液にPOOA-10を添加して測定した電流－電位曲線を図4-3に示す。0.01mMのPOOA-10を共存させると、 $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ より高い電流密度で曲線は負側へ移行した(図4-3,(2))。0.05mMのPOOA-10を共存させると、 -0.9 から -1.2V の電位範囲において、カドミウムイオンの還元電流が抑制されたN字型の曲線が得られた(図4-3,(3))。1mMのPOOA-10を共存させると、電流が抑制され始める電位はより正側へ、最終上昇が生じる電位はより負側へ移行し、 -0.98 から -1.3V の電位範囲において、電流が $0.02\text{A}/\text{dm}^2$ まで抑制されたN字型の曲線が得られた(図4-3,(4))。

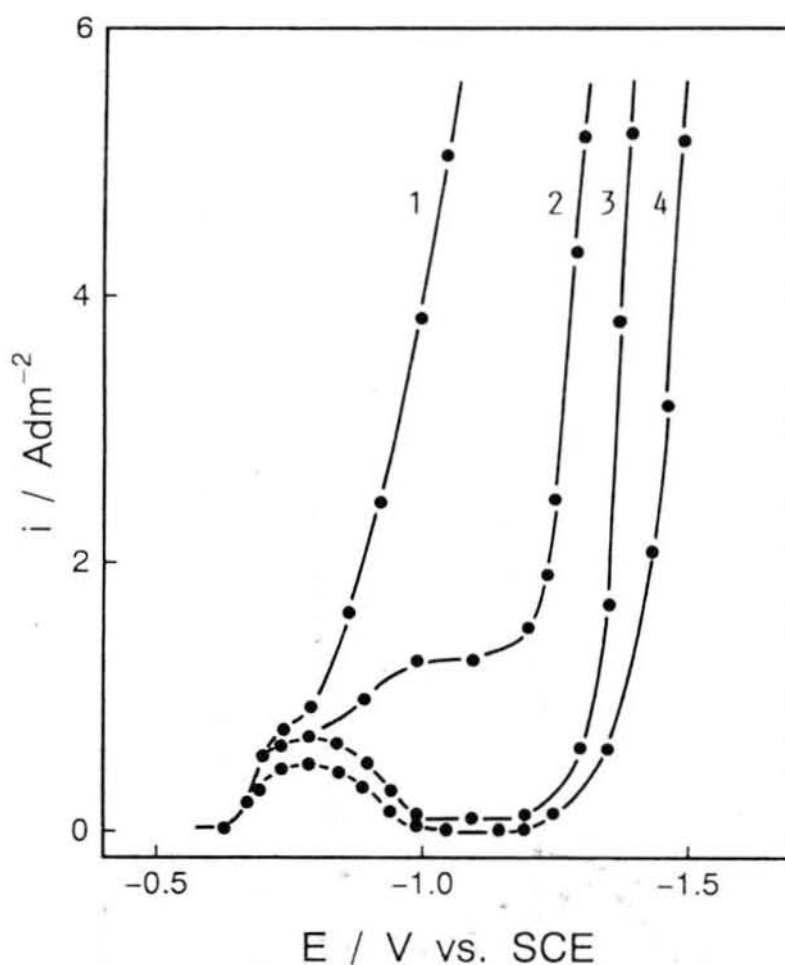


図4-3 POOA-10共存下で測定したカドミウムイオンの電流－電位曲線
 溶液：1) $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{M CdSO}_4$, 2) 1) + 0.01mM POOA-10 ,
 3) 1) + 0.05mM POOA-10 , 4) 1) + 1mM POOA-10

0.4Mのカドミウムイオンと5mMのPOOA-1または-10を含む溶液について測定した電流－電位曲線を図4-4と図4-5に示す。POOA-1を添加した場合、 -0.82 から -1.04 Vの電位範囲では、図中に縦線で示す振幅を持つ電流振動が認められた。電流振動の振幅は、電位を負側に設定するにしたがって次第に大きくなった。さらに、 -1.06 から -1.2 Vの電位範囲において、カドミウムイオンの還元電流は、 0.4 A/dm^2 まで抑制された。POOA-10を含む溶液について同様に測定した電流－電位曲線では、電流振動が観測される電位範囲は -0.82 から -0.96 Vとなり、POOA-1を添加した場合に比べて狭くなった。

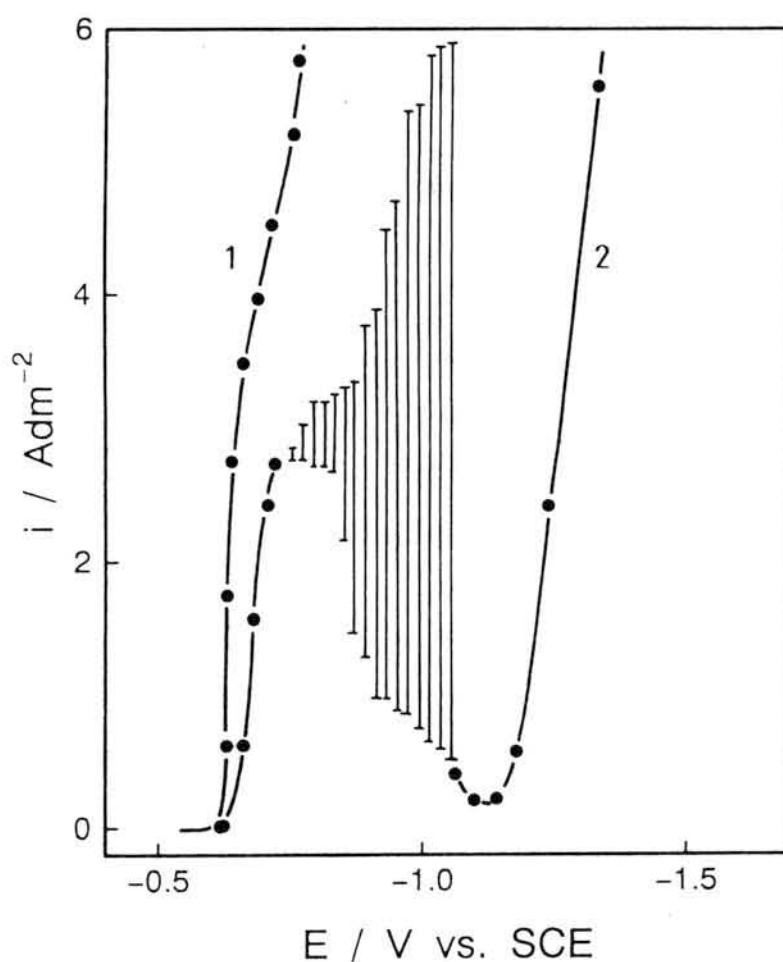


図4-4 電流振動が観測される場合の電流－電位曲線
 溶液：1) $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M CdSO}_4$, 2) 1)+5mM P00A-1

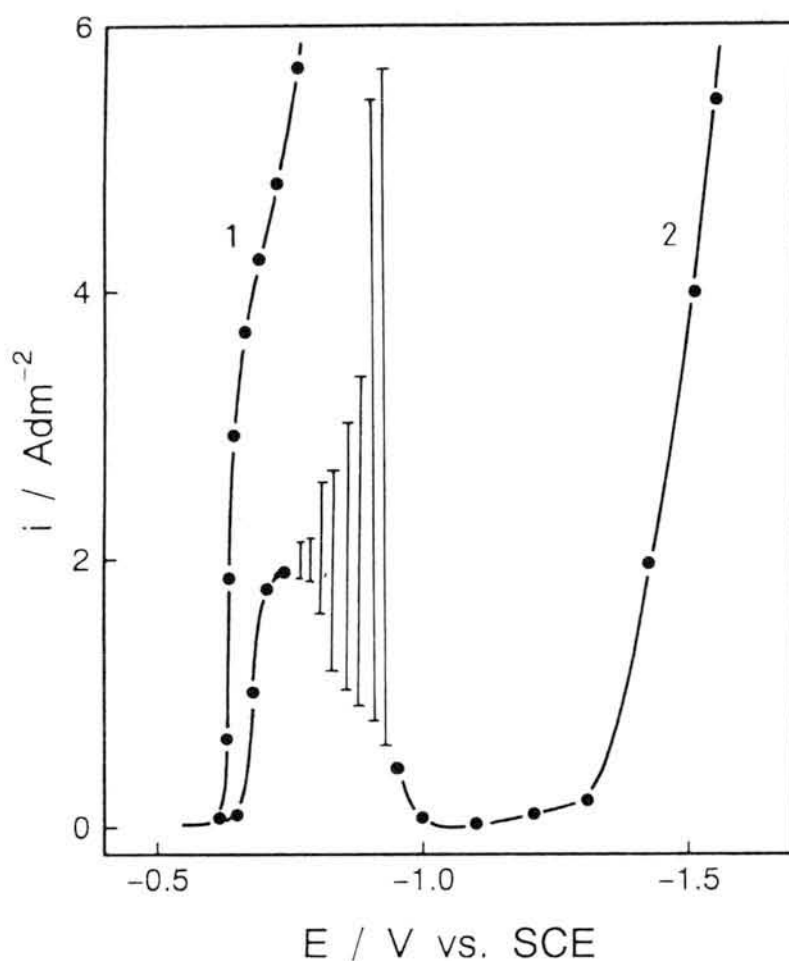


図4-5 電流振動が観測される場合の電流－電位曲線

溶液：1) 0.5M H_2SO_4 + 0.4M CdSO_4 , 2) 1) + 5mM POOA-10

1. 2. 2 電流－時間曲線

0.4Mのカドミウムイオンを含む基礎液に5mMのPOOA-1を添加した溶液について測定した電流－時間曲線を図4-6に示す。-0.7Vで電解したところ、電解開始後 2.6A/dm^2 の電流が流れ、電解時間の経過とともに電流は徐々に減少し、30秒後から 1.7A/dm^2 で一定となった(図4-6,(1))。-0.9Vで電解すると、 8.5A/dm^2 の電流が流れ、その後、電流は小刻みに変動しながら減少し、10秒後から1.3と 3.8A/dm^2 の間を周期約0.2から4秒で変動する小振動が観測された(図4-6,(2))。-1.04Vで電解すると、電流は電解を開始してから10秒後まで不規則に変動し、20秒後から電流の急激な減少、電流の強い抑制および電流の急激な増加を繰り返す、パルス的な電流振動が観測された(図4-6,(3))。-1.1Vで電解したところ、電流は 0.4A/dm^2 で一定となった(図4-6,(4))。

POOA-1とカドミウムイオンの濃度を変化させて-1.0Vで測定した電流－時間曲

線を図4-7に示す。カドミウムイオンの濃度を一定(0.4M)とし、POOA-1の濃度を1から5mMまで変化させたところ、POOA-1の濃度が1mMの場合には、 9A/dm^2 の電流が流れ、その後、電流は徐々に 4A/dm^2 まで減少してほぼ一定となった(図4-7,(1))。2mMのPOOA-1を加えると、 18A/dm^2 の電流が流れ、徐々に減少したのち、20秒後から短い周期(約0.2秒)で変動する小振動が観測された(図4-7,(2))。5mMのPOOA-1を加えると、パルス的な電流振動が観測された(図4-7,(3))。一方、カドミウムイオンの濃度を0.25Mと低くしたところ、電流値は 0.7A/dm^2 まで抑制されて一定となった(図4-7,(4))。

POOA-1に比べて強い抑制効果が認められたPOOA-10とカドミウムイオンの濃度を変化させて-0.9Vで測定した電流-時間曲線を図4-8に示す。1mMのPOOA-10と0.4Mのカドミウムイオンを含む硫酸酸性水溶液について測定したところ、電流の急激な増加と減少を繰り返すパルス的な電流振動が観測された(図4-8,(1))。パルス的な電流振動において、電流が強く抑制され、 0.25A/dm^2 を保つ時間は平均3秒であった。カドミウムイオンの濃度を0.4MにしてPOOA-10の濃度を5mMと高くした場合にも、パルス的な電流振動が観測され、電流が 0.25A/dm^2 を保つ時間は平均6秒と長くなった(図4-8,(2))。POOA-10の濃度を5mMにしてカドミウムイオンの濃度を0.7Mと高くしたところ、3から 6A/dm^2 の間を変動する小振動が観測され、電流が 0.25A/dm^2 まで抑制されることはなかった(図4-8,(3))。さらにカドミウムイオンとPOOA-10の濃度を細かく変化させて実験を行ったところ、カドミウムイオンの濃度を一定(0.4M)にした場合には、POOA-10の濃度が1から5mMの範囲でパルス的な電流振動が観測され、POOA-10の濃度を一定(5mM)にした場合には、カドミウムイオンの濃度が0.2から0.5Mの範囲でパルス的な電流振動が、0.6から0.9Mの範囲で小振動が観測された。

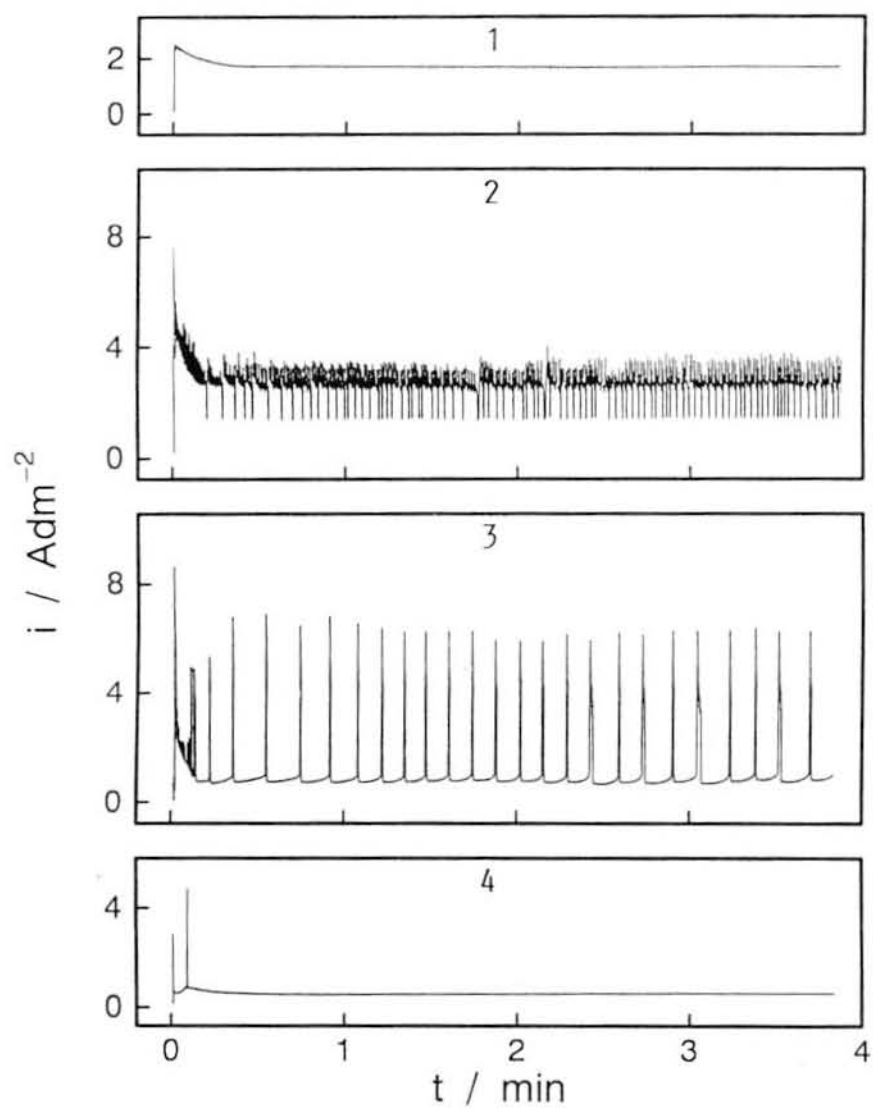


図4-6 P00A-1共存下で測定した電流－時間曲線

溶液：0.5M H_2SO_4 + 0.4M CdSO_4 + 5mM P00A-1,

電位：1) -0.7V, 2) -0.9V, 3) -1.04V, 4) -1.1V

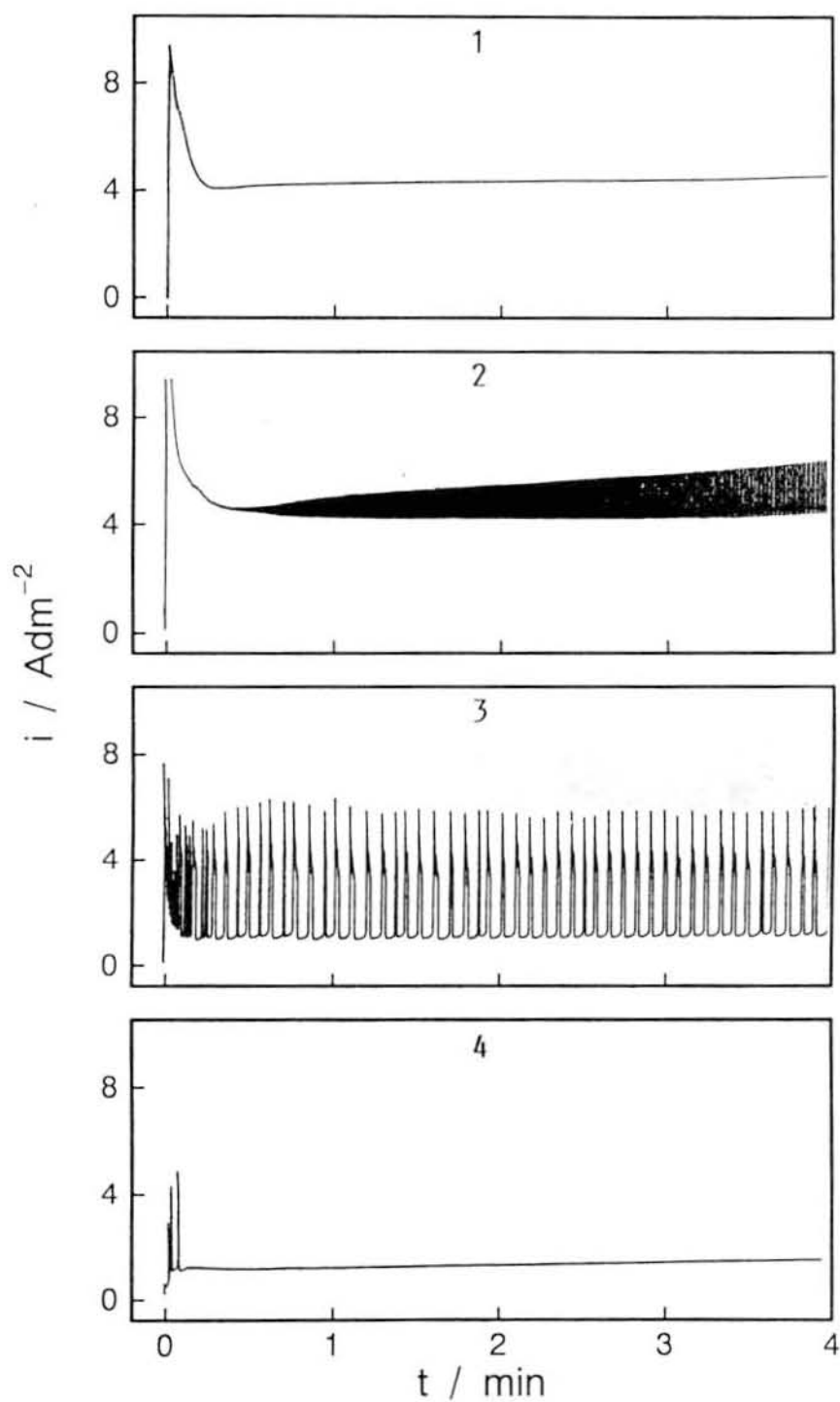


図4-7 P00A-1とカドミウムイオンの濃度を変えて測定した電流－時間曲線
 溶液：0.5M H_2SO_4 + $[\text{CdSO}_4]$ + $[\text{POOA}-1]$ ，電位：-1.0V，
 $[\text{CdSO}_4]$ ：1)~3) 0.4M，4) 0.25M， $[\text{POOA}-1]$ ：1) 1mM，2) 2mM，3),4) 5mM

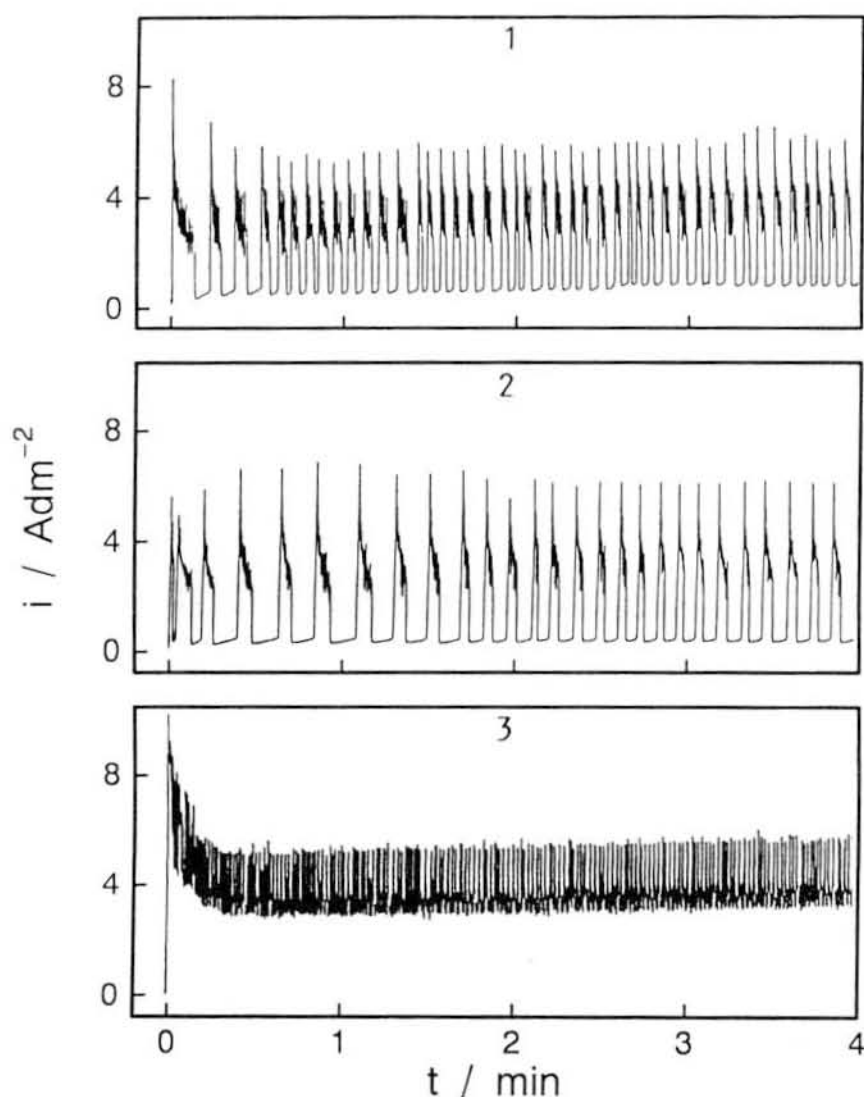


図4-8 POOA-10とカドミウムイオンの濃度を変えて測定した電流－時間曲線

溶液： $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + [\text{CdSO}_4] + [\text{POOA-10}]$ ，電位： -0.9V ，

$[\text{CdSO}_4]$ ： 1), 2) 0.4M ， 3) 0.7M ， $[\text{POOA-10}]$ ： 1) 1mM ， 2), 3) 5mM

カドミウムイオンの濃度とPOOA-10の濃度を変化させて -0.85V で測定した電流－時間曲線を図4-9に示す。カドミウムイオンの濃度を一定(0.7M)としてPOOA-10の濃度を 0.5 から 5mM まで変化させたところ、いずれの場合にも、小振動が観測された(図4-9,(1)(2))。また、POOA-10の濃度を 5mM 一定としてカドミウムイオンの濃度を 0.9M と高くした場合にも、小振動が観測された(図4-9,(3))。

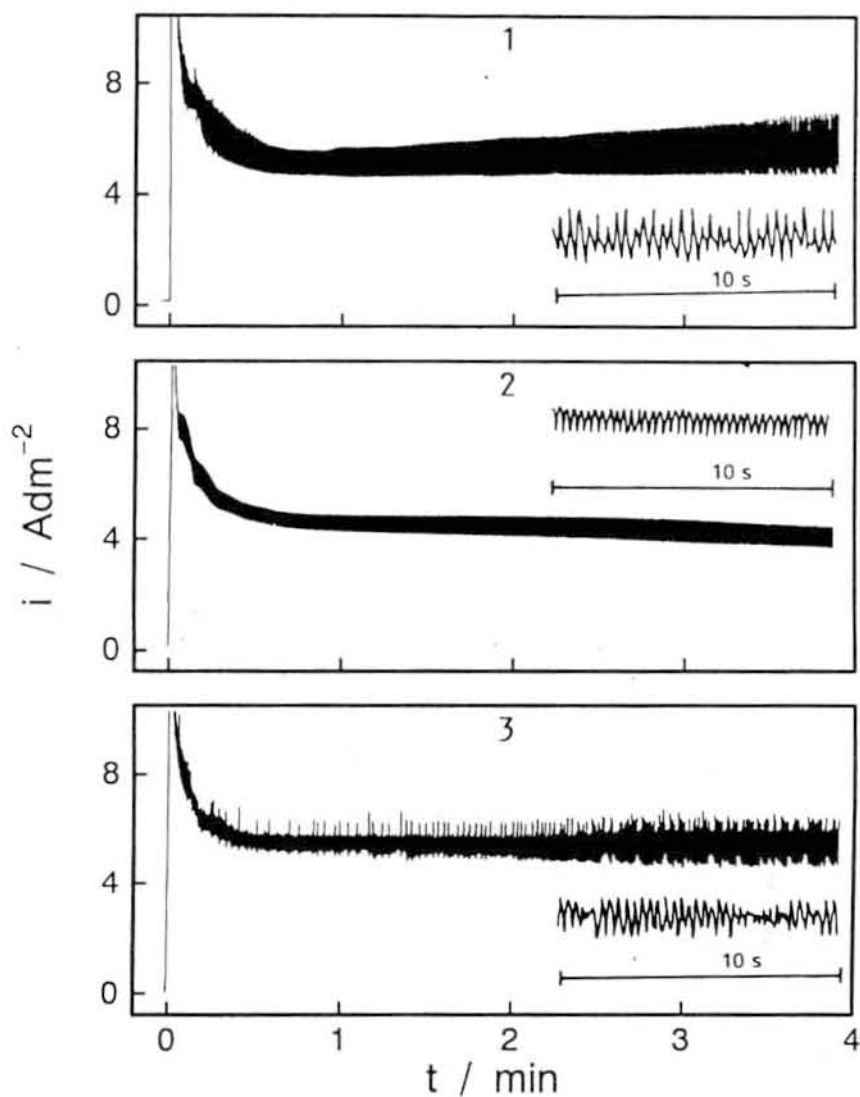


図4-9 P00A-10共存下で観測される小振動

溶液： 0.5M H_2SO_4 + $[\text{CdSO}_4]$ + $[\text{POOA-10}]$, 電位：-0.85V,

$[\text{CdSO}_4]$: 1), 2) 0.7M, 3) 0.9M, $[\text{POOA-10}]$: 1) 0.5mM, 2), 3) 5mM

小振動の上限と下限の電流値を、カドミウムイオンとPOOA-10の濃度の対数に対してプロットした結果を図4-10に示す。POOA-10の濃度を0.25mMから1mMまで徐々に高くすると、上限と下限の電流値は次第に低電流密度側へ移行し、1mM以上のPOOA-10を添加すると、上限と下限の電流値は一定になった。一方、カドミウムイオンの濃度を0.1Mから徐々に高くすると、上限と下限の電流値は急激に高電流密度側へ移行した。

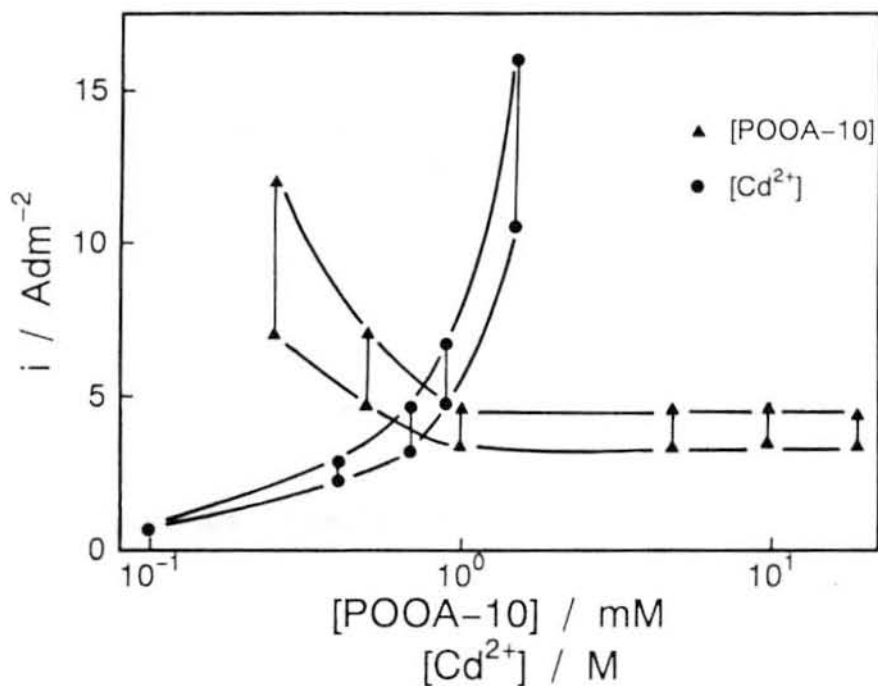


図4-10 小振動の上限と下限の電流値に及ぼすPOOA-10と
カドミウムイオン濃度の影響

溶液： (▲) 0.5M H₂SO₄+0.7M CdSO₄+ [POOA-10], 電位：-0.85V,
(●) 0.5M H₂SO₄+5mM POOA-10+ [CdSO₄], 電位：-0.85V

POOA-10の濃度を一定(5mM)として、カドミウムイオンの濃度を0.04から0.7Mまで変化させて、-0.85Vで電流-時間曲線を測定した。カドミウムイオンの濃度を0.1M以下にすると、電流は30秒後から一定値を示し、電流振動は観測されなかった。また、カドミウムイオンの濃度を0.2M以上にすると、小振動が観測された。一定電流値および小振動の上限と下限の電流値の対数をカドミウムイオン濃度の対数に対してプロットした結果を図4-11に示す。一定電流値ならびに小振動の上限の電流値とカドミウムイオン濃度の対数との間には、直線関係が成立し、その傾きは1.21となった。

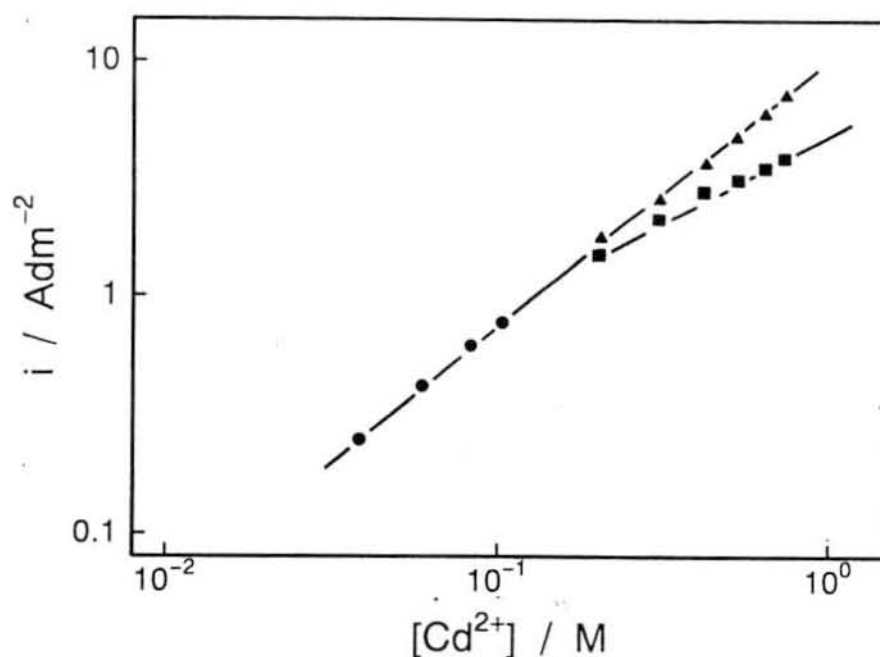


図4-11 カドミウムイオン濃度に対する一定電流値および
小振動の上限と下限の電流値の対数プロット

溶液：0.5M H_2SO_4 + 5mM POOA-10 + $[\text{CdSO}_4]$ ，電位：-0.85V，
(●)一定電流値，(▲)上限の電流値，(■)下限の電流値

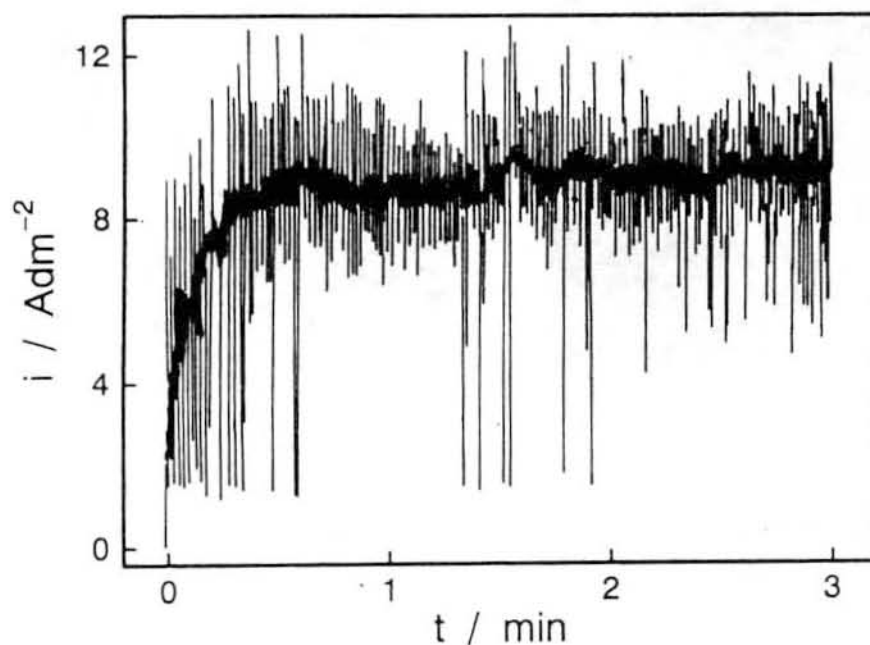


図4-12 溶液をかく拌しながら測定した電流－時間曲線

溶液：0.5M H_2SO_4 + 0.4 CdSO_4 + 5mM POOA-1，電位：-1.04V，
かく拌速度：800rpm

0.4Mのカドミウムイオンと5mMのPOOA-1を共存させて-1.04Vで電解すると、パルスのな電流振動(図4-6,(3))が観測される。同じ条件で溶液をかく拌(800rpm)しながら測定した電流-時間曲線を図4-12に示す。かく拌しながら測定したところ、パルスのな電流振動は消失し、代わって、6から11A/dm²の電流密度範囲を変動する小振動が観測された。POOA-10共存下でパルスのな電流振動が観測される条件で、溶液をかく拌しながら電流-時間曲線を測定した場合にも、同様にパルスのな電流振動は消失し、小振動が観測された。

1. 2. 3 電析カドミウムの表面写真とX線回折図

POOAを含まない硫酸酸性水溶液から得た電析カドミウムの表面写真を図4-13に示す。-0.7Vで電解した場合には、一辺が5から15 μ mの板状結晶が重なった集合体が数多く認められた(図4-13,(1))、個々の集合体の底面は、陰極として使用した電析カドミウム(図4-1)に認められる集合体の底面に比べて広がっている。しかし、陰極表面の凹凸(5~10 μ m)や集合体の数(約14000個/mm²)に、ほとんど差は認められなかった。一方、-0.8Vで電解した場合には、多数の針状結晶が観察された(図4-13,(2))。

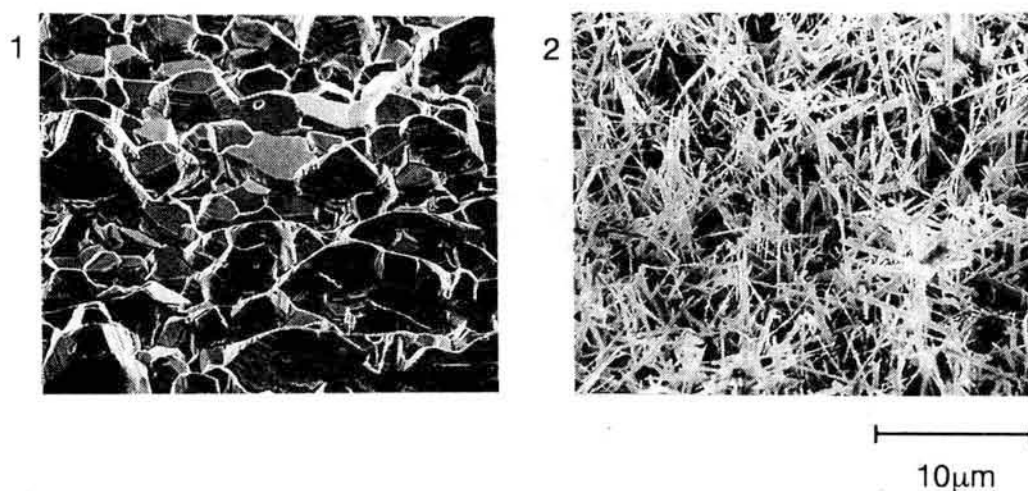


図4-13 硫酸酸性水溶液から得た電析カドミウムの表面写真
溶液：0.5M H₂SO₄+0.4M CdSO₄，電位：1) -0.7V，2) -0.8V，
電析時間：5分

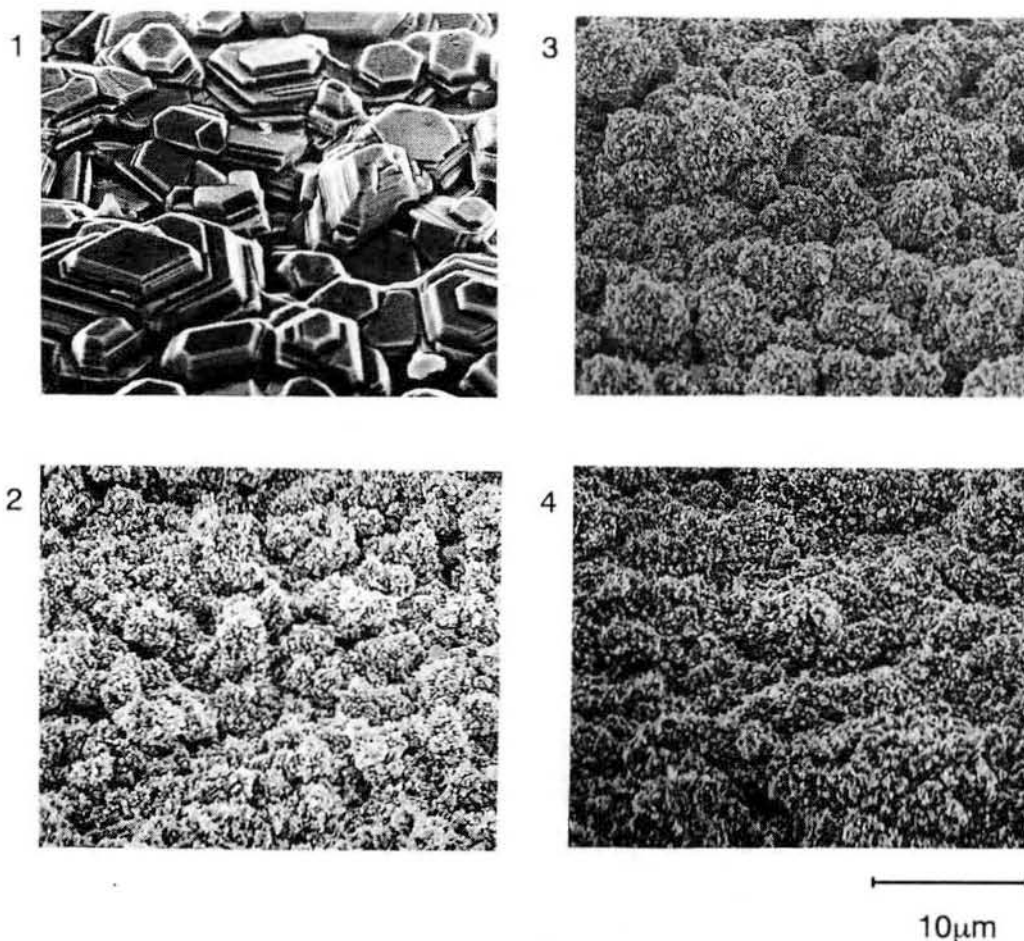


図4-14 POOA-1共存下で析出させた電析カドミウムの表面写真
 溶液：0.5M H_2SO_4 + 0.4M CdSO_4 + 5mM POOA-1，電析時間：5分，
 電位：1) -0.7V，2) -0.9V，3) -1.04V，4) -1.1V

0.4Mのカドミウムイオンと5mMのPOOA-1を含む溶液から得た電析カドミウムの表面写真を図4-14に示す。-0.7Vで5分間電析させて得た電析物の表面には、一辺が5から10 μm の板状結晶が積層した集合体が数多く認められた(図4-14,(1))。-0.9Vで電解すると、花卉状の薄い結晶の集合体が観察された(図4-14,(2))。-1.04Vと-1.1Vで電解した場合には、直径が1 μm 以下の小さな粒状結晶の集合体が全面に析出していた(図4-14,(3)(4))。

0.4Mのカドミウムイオンと5mMのPOOA-10を含む溶液から得た電析カドミウムの表面写真を図4-15に示す。-0.7Vで5分間電解したのちの表面には、一辺が5から10 μm の板状結晶の集合体が数多く観察された(図4-15,(1))。-0.8Vで電解すると、一辺が5から15 μm の板状結晶の集合体が数多く認められた(図4-15,(2))。-0.9Vで電解すると、直径が約1 μm の粒状結晶が全面に認められた(図4-15,(3))。

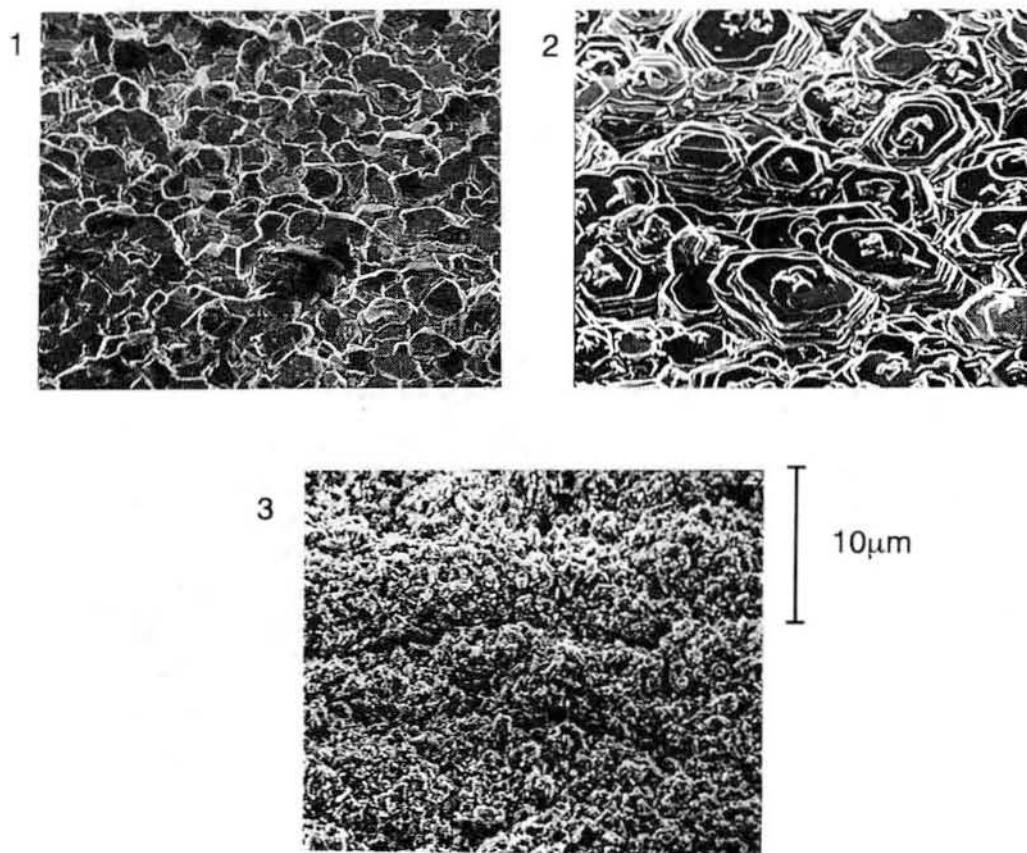


図4-15 P00A-10共存下で析出させた電析カドミウムの表面写真

溶液：0.5M H_2SO_4 + 0.4M CdSO_4 + 5mM P00A-10，電析時間：5分，

電位：1) -0.7V ，2) -0.8V ，3) -0.9V

図4-7に示す電流－時間曲線を測定した条件で，5分間電解して得た電析カドミウムの表面写真を，図4-16に示す．電流が $4\text{A}/\text{dm}^2$ で一定となる場合(図4-7,(1))には，球状の電析物(直径約 $10\mu\text{m}$ ，図4-16,(1))が，また，小振動が観測される場合(図4-7,(2))には，先端に丸みのある突起した電析物(直径約 $10\mu\text{m}$ ，高さ約 $20\mu\text{m}$ ，図4-16,(2))が観察された．突起した電析物の先端部を拡大して観察したところ，多数の花弁状の薄片が複雑に入り組んで析出していることがわかった(図4-16,(3))．パルス的な電流振動が観測される場合(図4-7,(3))には，微結晶が集合した塊状の電析物が全面に析出し(図4-16,(4))，電流が $0.7\text{A}/\text{dm}^2$ まで抑制される場合(図4-7,(4))には，全面一様に微結晶(直径 $1\mu\text{m}$ 以下)が析出していた(図4-16,(5))．

0.7Mのカドミウムイオンと5mMのP00A-10を含む溶液から，小振動(図4-9,(2))が観測される -0.85V で，電解時間を変化させて得た電析カドミウムの表面と断面

の電子顕微鏡写真を、図4-17に示す。陰極として用いた素地の表面には、板状結晶が積層した集合体が数多く認められ、断面写真には先端が狭く突起した組織が認められた(図4-17,(1))。2分電解したのちの表面には、陰極素地に比べて角が丸い板状結晶の集合体が観察され、また、断面写真を見ると、板状結晶の底面は、素地として用いた電析カドミウムに比べてより広くなった(図4-17,(2))。さらに、7分電析したのちの表面には、底面の広い集合体が観察され、断面写真から集合体の底面がさらに広がっていることがわかった(図4-17,(3))。電析カドミウムの厚さはいずれも約 $25\mu\text{m}$ であり、電解時間が経過してもほとんど変化しなかった。

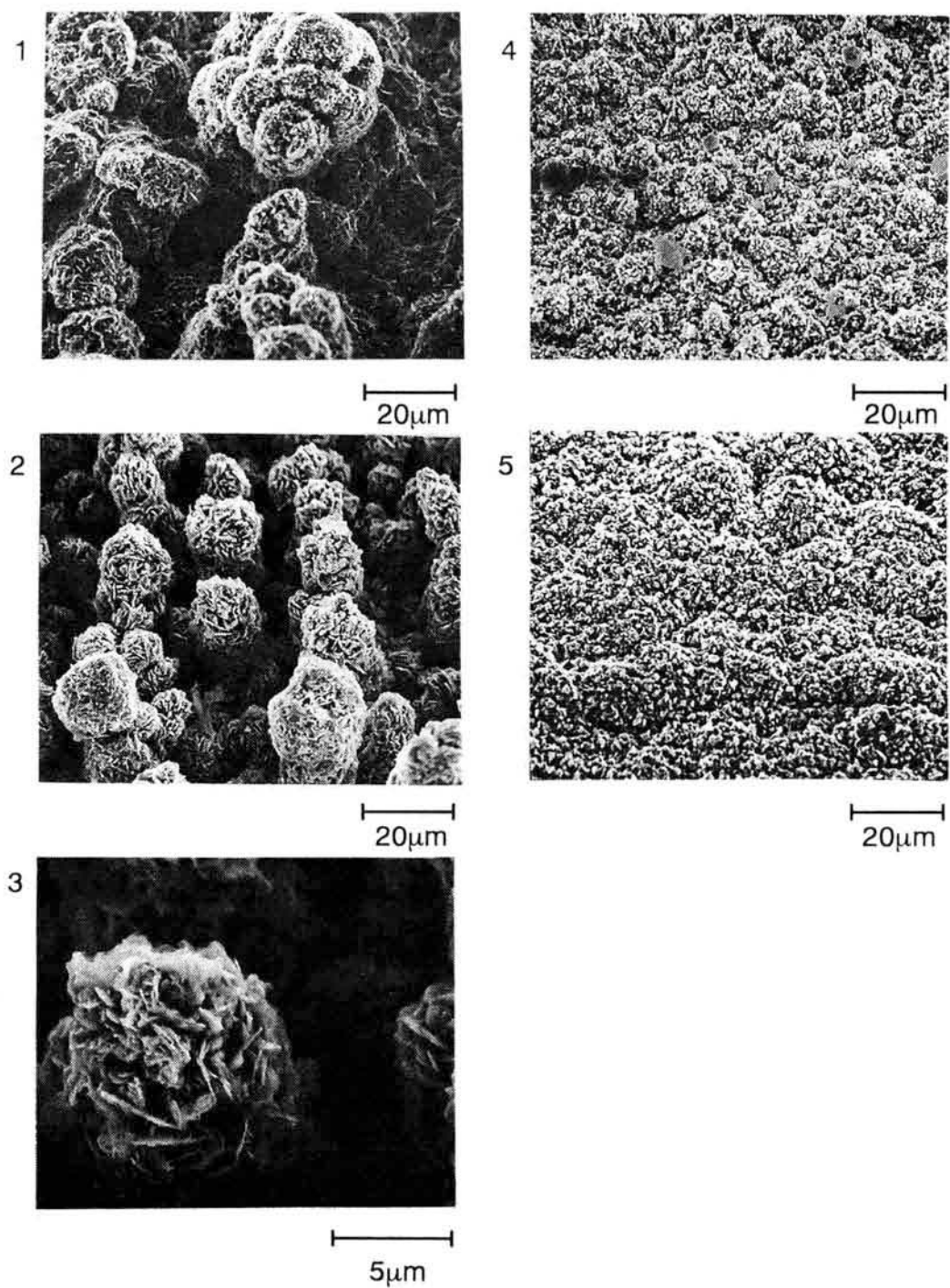


図4-16 P00A-1とカドミウムイオンの濃度を変えて析出させた

電析カドミウムの表面写真

溶液：0.5M H_2SO_4 + $[\text{CdSO}_4]$ + $[\text{P00A-1}]$ ，電位：-1.0V，電解時間：5分，

$[\text{CdSO}_4]$ ：1)～4) 0.4M，5) 0.25M， $[\text{P00A-1}]$ ：1) 1mM，2),3) 2mM，4),5) 5mM

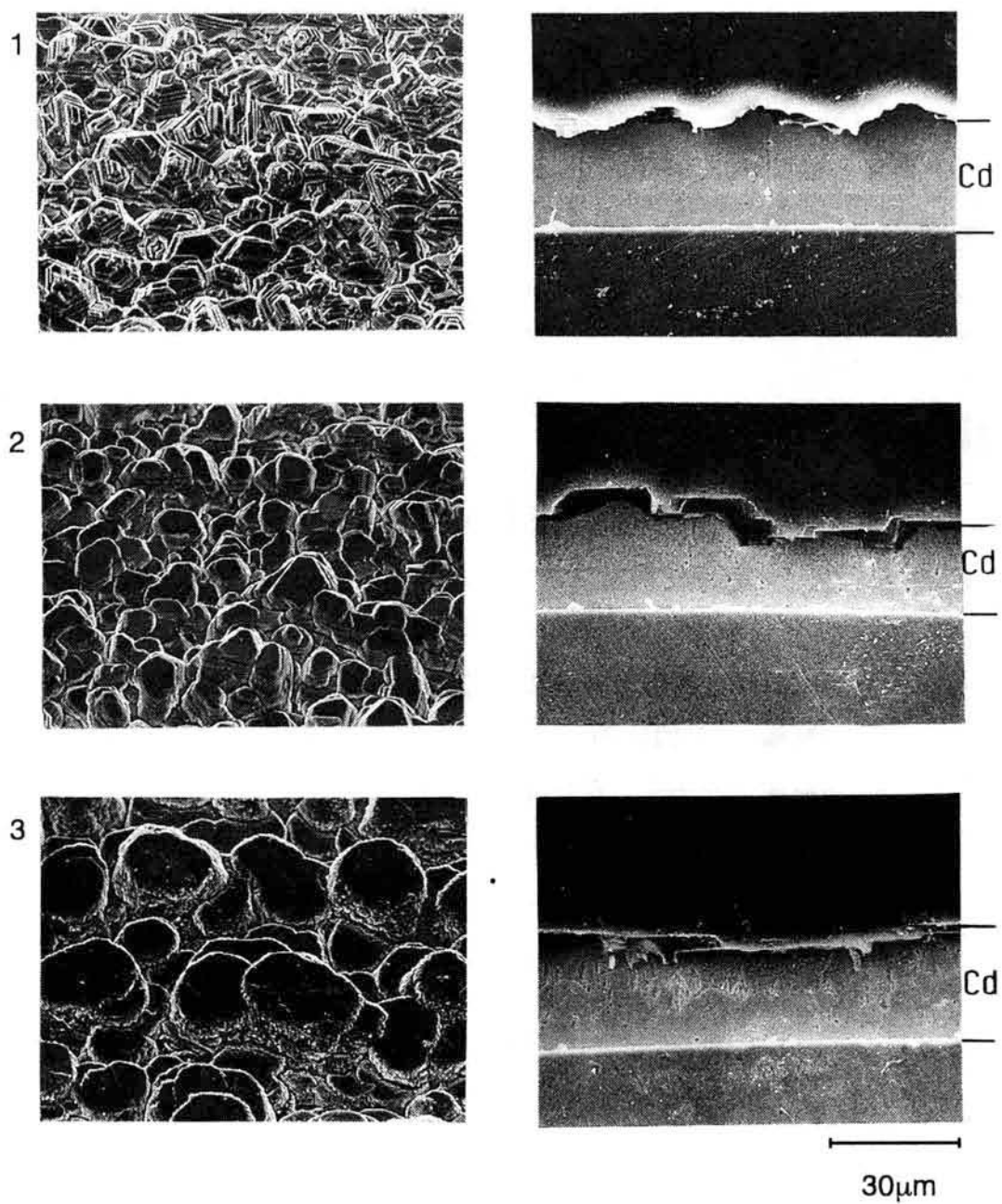


図4-17 電析カドミウムの表面と断面の経時変化

溶液：0.5M H_2SO_4 + 0.7M CdSO_4 + 5mM POOA-10,

電位：-0.85V, 電解時間：1) 0分, 2) 2分, 3) 7分

底面の広い集合体が認められる電析カドミウム(図4-17,(3))の表面を垂直方向から撮影した電子顕微鏡写真, および電析カドミウムのX線回折図を図4-18に示す。底面の広い板状結晶の側面には, 小さな粒状結晶が数多く観察された。また, X線回折図には, カドミウム結晶の(00・1)面による(00・2)と(00・4)回折線が認められた。

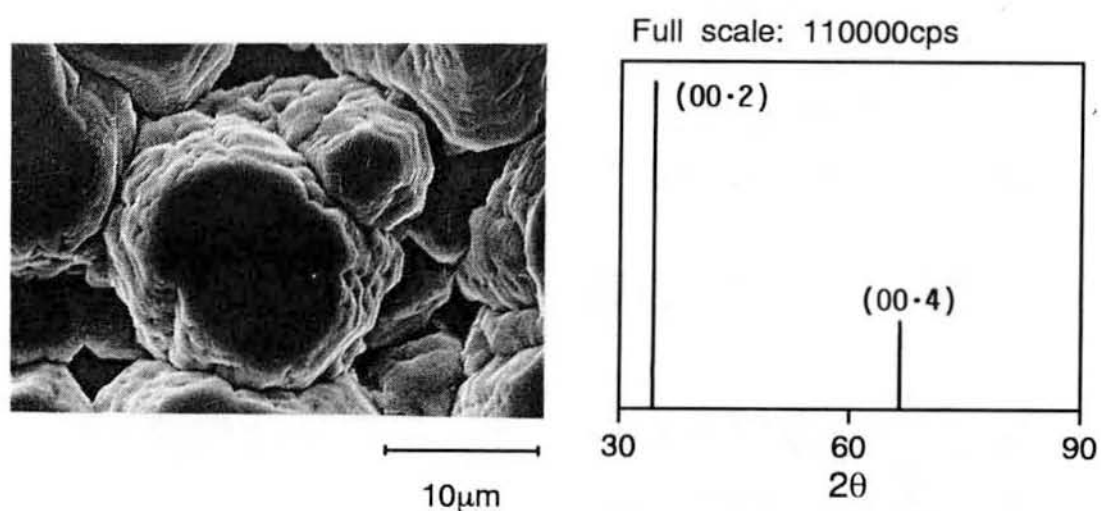


図4-18 電析カドミウムの表面写真とX線回折図

溶液：0.5M H_2SO_4 + 0.7M CdSO_4 + 5mM POOA-10,

電位：-0.85V, 電解時間：7分

1. 3 考 察

1. 3. 1 カドミウムイオンの還元に対するPOOAの抑制効果

カドミウムイオン(0.1M)のみを含む硫酸酸性水溶液について測定した電流-電位曲線は、 -0.64V より電流が流れ始めて、単調増加する曲線となった(図4-2,(1), 図4-3,(1)). 一方、POOAの濃度を高くするにしたがって、カドミウムイオンの還元電流は次第に抑制され、5mMのPOOA-1または1mMのPOOA-10を添加すると、N字型の電流-電位曲線が得られた(図4-2,(4), 図4-3,(4)).

“第三章3 カドミウムイオンのポーラログラフ的還元に及ぼすN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミンの抑制効果”で述べたように、POOAは、硫酸酸性水溶液中でプロトンが付加し、第四級アンモニウムイオンとして電極上に吸着する。電位を負側に設定するにしたがって、正電荷を持つPOOAは、静電気力により負に帯電した陰極上に強く引きつけられ、より密な吸着層を形成する[76,80]. このため、POOAの濃度を高くすると、負側の電位においてカドミウムイオンの還元がより強く抑制され、電流-電位曲線はN字型となると考えられる。また、POOAの濃度を高くするにしたがって、カドミウム陰極上に吸着したPOOAが水素イオンの還元を強く抑制することに起因して、電流-電位曲線の最終上昇はより負側へ移行すると考えられる。POOA-10を添加して得たN字型の電流-電位曲線において電流が強く抑制される電位範囲($-0.95\sim-1.3\text{V}$)は、POOA-1を添加した場合に電流が強く抑制される電位範囲($-1.0\sim-1.25\text{V}$)に比べて広く、電流-電位曲線における最小電流値は低くなる(POOA-1: 0.04A/dm^2 , POOA-10: 0.02A/dm^2). また、0.4Mのカドミウムイオンと5mMのPOOAを含む溶液について電流-時間曲線を測定すると、図4-4と図4-5中に縦線で示す振幅を持つ電流振動が観測される。電流振動が観測される電位範囲は、POOA-1に比べて-10の方が狭くなり、電流が低い値まで抑制される電位範囲は、POOA-1より-10の方が広くなる。これらの事より、カドミウム陰極上において、POOA-1に比べて-10の方がカドミウムイオンの還元を強く抑制することが明らかになった。

POOA-1とカドミウムイオンの濃度を変化させて -1.0V で測定した電流-時間曲線(図4-7)において、カドミウムイオンの濃度を一定(0.4M)とし、POOA-1の濃度を1から5mMまで高くすると、カドミウムイオンの還元に対するPOOA-1の抑制効果が強く現れ、小振動を経て、パルス的な電流振動が認められるようになる(図4-7,(1)~(3)). この場合、定常電流値と電流振動の下限の電流値は、POOA-1の濃度を高くするにしたがって低くなる。また、5mMのPOOA-1に対してカドミウムイオンの濃度を0.4から0.25Mと低くすると、電流値は 0.7A/dm^2 まで抑制され

て一定値を示す(図4-7,(4)). カドミウムイオンとPOOA-10の濃度を変えて測定した電流-時間曲線(図4-8)において、カドミウムイオンの濃度を一定(0.4M)とし、POOA-10の濃度を1から5mMまで変化させると、パルス的な電流振動の下限の電流値(POOA-10によって強く抑制された電流値)を保つ時間は、平均3から6秒と長くなる(図4-8,(1)(2)). また、POOA-10の濃度を一定(5mM)とし、カドミウムイオンの濃度を0.5から0.7Mと高くすると、パルス的な電流振動は小振動へと変化して振動の下限の電流値は高くなる(図4-8,(3)). これらの事より、一定濃度のPOOAに対してカドミウムイオンの濃度を低くすると、カドミウムイオンの還元に対するPOOAの抑制効果が強く現れ、カドミウムイオンの濃度を高くすると、POOAの抑制効果が弱くなることが明らかになった。

1. 3. 2 電析カドミウムの結晶成長

0.4Mのカドミウムイオンのみを含む硫酸酸性水溶液から、 -0.7V で電解して得た電析カドミウムの表面には、板状結晶が重なった集合体が数多く認められる(図4-13,(1)). 個々の集合体の底面は、陰極素地として用いた電析カドミウム(図4-1)に比べて広がっている。この場合、カドミウム結晶は、転位による穏やかな結晶成長[71,72,83]をするものと考えられる。ところが、 -0.8V で5分間電解して得た電析カドミウムの表面には、多数の針状結晶が観察される(図4-13,(2)). 同じ条件で30秒間電解したときには、素地として用いた電析カドミウムの板状結晶の上に多数の微結晶が認められた。この事より、素地の板状結晶の上に多数の結晶核が生成し、微結晶を経て、カドミウムイオンが補給されてくる母液側へ優先的に成長する結果、針状結晶が析出するものと考えられる。なお、 -0.8V より負側の電位では、針状結晶が短時間で急激に成長した。

POOA-1または-10を添加して、 -0.7V で電解して得た電析カドミウムの表面には、いずれも板状結晶の集合体が数多く認められる(図4-14,(1), 図4-15,(1)). 個々の集合体の大きさは、POOAを添加しない場合に認められる集合体に比べて小さく、POOAが板状結晶の成長を抑制していることがわかる。

POOA-1を添加して、 -0.9V で電解して得た電析物の表面には、薄い花卉状の結晶からなる集合体が数多く認められる(図4-14,(2)). 一方、POOA-10を添加して、 -0.8V で電解した場合には、板状結晶が積層した集合体が数多く認められる(図4-15,(2)). いずれの場合にも、POOAを添加しない場合に認められた針状結晶(図4-13,(2))は析出しなかった。これらの結果は、陰極上に吸着したPOOAが、微結晶の電流方向(カドミウムイオンが補給されてくる方向)への優先的な成長を抑制

することを示す。また、POOA-1に比べて吸着力の強いPOOA-10は、電析物の電流方向への成長をより強く抑制する結果、突起物は析出せず板状結晶の集合体からなる比較的平滑な電析物となると考えられる。負側の電位(POOA-1: -1.04V, POOA-10: -0.9V)で電解した場合には、いずれも、多数の粒状結晶が陰極素地の上に認められる(図4-14,(3), 図4-15,(3))。この場合、静電気力により陰極上に強く吸着したPOOAは、カドミウムの結晶成長を等方的[84]に強く抑制していると考えられる。

1. 3. 3 電流振動の発現

カドミウムイオン(0.4M)とPOOA-1(5mM)の濃度を一定とし電解電位を変化させて電流-時間曲線(図4-6)を測定すると、-0.82から-0.94Vの電位範囲では、小振動(図4-6,(2))が、-0.96から-1.04Vの電位範囲では、パルス的な電流振動(図4-6,(3))が観測される。さらに負側の-1.1Vにおいて、電流は低い値(0.4A/dm^2)まで抑制されて一定値を示す(図4-6,(4))。また、POOA-10についても、電位を変えて電流-時間曲線を測定したところ、電位を負側に設定するにしたがって、小振動からパルス的な電流振動を経て、さらに負側の電位において、電流は低い値で一定となった。これらの事より、電位を負側に設定するにしたがい、水素イオンが付加して正電荷を持つPOOAカチオンはより強く陰極表面に吸着し、その抑制効果が強くなると、小振動がパルス的な電流振動に変わることがわかる。すなわち、POOAカチオンがカドミウムイオンを透過させやすい吸着層を形成する正側の電位では、小振動が発現し、カドミウムイオンを透過させにくい吸着層を形成する負側の電位では、パルス的な電流振動が発現すると考えられる。

小振動の発現 カドミウムの結晶電析過程において観測される小振動(図4-9)においては、いずれも電解開始とともに、大電流($15\sim 20\text{A/dm}^2$)が流れ、その後、電流は振動しながら減少して、約1分後からほぼ一定の電流密度範囲で振動する。カドミウムイオンの濃度を一定(0.7M)にし、POOA-10の濃度を高くすると、定常的な小振動が観測される電流密度範囲が低電流密度側へ移行するとともに、小振動の振幅は小さくなる(図4-10)。一方、POOA-10の濃度を一定にし、カドミウムイオンの濃度を高くすると、小振動が観測される電流密度範囲は急激に高電流密度側へ移行する。この事より、POOA-10は、小振動の発現において抑制因子(電流を減少させる因子)として作用し、カドミウムイオンは、活性因子(電流を増加させる因子)として作用することが明らかになった。なお、POOA-10の濃度を

1mM以上にすると小振動が観測される電流密度範囲がほぼ一定となることより、カドミウム陰極上でのPOOA-10の吸着は、1mMで飽和に達すると推定される。

POOA-10の濃度を一定(5mM)とし、カドミウムイオンの濃度を変化させて測定した電流-時間曲線の定常電流値と小振動の上限の電流値は、カドミウムイオンの濃度の1.21乗に比例して増加する(図4-11)。金属イオンの還元・析出過程が自然対流をとまなう拡散による金属イオンの輸送過程によって律速される場合、電流-時間曲線における限界電流値は、金属イオンの母液濃度の1.25乗に比例する[61,62]。小振動の上限の電流値がカドミウムイオンの母液濃度の1.21乗に比例したことより、定常的な小振動が観測される場合の上限の電流値は、還元・析出過程が自然対流をとまなう拡散によって律速される場合に出現する限界電流値に対応することが明らかになった。したがって、小振動が観測される場合に認められる電解初期の電流の減少は、次のように説明できる。電解を開始する前の陰極近傍には母液濃度と等しいカドミウムイオンが存在するので、電解開始とともに、カドミウムイオンの還元による大電流が流れる。その後、電解によるカドミウムイオンの消費にともなう陰極近傍に拡散層が形成され、陰極表面のカドミウムイオン濃度が低くなるにしたがって、電流値は徐々に減少する。陰極近傍のカドミウムイオン濃度と母液濃度の差が大きくなり、自然対流[82]が生じると、拡散層の厚さは一定に保たれるようになる。この結果、小振動の上限の電流値は、初期に減少したのち、一定となるものと考えられる。一方、小振動の下限の電流値は、抑制因子であるPOOAの濃度を高くするにしたがって、低電流密度側へ移行する。このことより、下限の電流は、限界電流値からPOOA-10の吸着効果により抑制された値を示すと考えられる。

POOA-1を含む溶液について、典型的な小振動(図4-7,(2))が観測される条件で電解して得た電析物の表面には、薄い花卉状の結晶からなる集合体が認められ(図4-16,(3))、POOA-10を含む溶液から典型的な小振動(図4-9,(2))が観測される条件で電解して得た電析物の表面には板状結晶の集合体が認められる(図4-17,(2)(3))。花卉状結晶または板状結晶のような薄い結晶が成長することは、それぞれの結晶の広い底面にPOOAが吸着して結晶の厚さ方向への成長を抑制し、結晶の縁の部分が優先的に成長することを示唆する。したがって、小振動は、これらの結晶の縁の部分において、POOAとカドミウムイオンの濃度が変化することにより出現することが示唆される。

花卉状の結晶に比べて結晶の成長過程を観察しやすい板状結晶について、表面形態と断面組織の経時変化を観察したところ、時間の経過とともに、板状結晶の

底面は次第に広くなり、その数は減少した(図4-17)。また、電析カドミウムの厚さは、時間が経過してもほとんど変化しなかった。この板状結晶についてX線回折を行うと、カドミウム結晶の(00·1)面による強い回折線が認められることより、上述の板状結晶の底面はカドミウム結晶の(00·1)面であることがわかる(図4-18)。また、板状結晶の集合体を拡大した電子顕微鏡写真において、集合体の側面には小さな結晶が数多く析出しているのが認められる。これらの事より、POOA-10は、カドミウム結晶の(00·1)面上に極めて密な吸着層を形成し、(00·1)面の垂直方向への成長を強く抑制し、結晶は(00·1)面と平行な方向へ優先的に成長することが明らかになった。また、側面に多数の小さな結晶が認められることは、カドミウム結晶が(00·1)面と平行な方向に成長する際に、その側面に新たに微結晶が析出することを意味する[83]。第三章3で述べたように、POOA-10の拡散速度はカドミウムイオンの拡散速度に比べて遅い。したがって、新しく析出した微結晶表面のPOOA-10の濃度は、それ以前に析出して、POOA-10の吸着が飽和に達している結晶表面に比べて低くなる。このため、微結晶上でのカドミウムイオンの還元に対するPOOA-10の抑制効果は、一時的に弱くなる。この結果、電流はPOOA-10によって抑制された値から、自然対流をとまなう拡散によって規制される値まで増大する。カドミウムイオンに比べて拡散速度の遅いPOOA-10が微結晶の周辺部と母液側から補給され、微結晶上でのPOOA-10の吸着が飽和に達すると、再び還元電流は抑制されて低い値を示す。1.3.1で述べたように、小振動が観測される正側の電位では、陰極上に吸着したPOOA-10カチオン間の静電的な反発のために、カドミウムイオンの還元を完全に抑制するほど密な吸着層は形成されない。このため、吸着層の空隙を通してカドミウムイオンが還元・析出し、新たに微結晶が形成されると、電流は再び増加する。このような新しい微結晶の出現と微結晶上でのPOOAの吸着層の形成が競争的に繰り返され、小振動が発現すると考えられる。また、POOA-1を添加した場合には、突起した集合体を構成する花卉状結晶の縁の部分で、同様の過程が繰り返されていると考えられる。

このような個々の集合体上での電流変化は極めて小さいものであるが、陰極上に存在する多数の集合体上での変化が積算されると、本研究で観測されるような小振動となると考えられる。なお、多数の集合体上における小さな電流変化が、平均化されることなく、一定の振幅を持つ小振動として観測されるためには、個々の集合体上での電流変化が同期していると推定されるが、この点については結晶の成長速度、カドミウムイオンとPOOAの拡散速度などをさらに詳しく吟味し、

検討することが必要であると考えられる。

パルス振動の発現 パルスの電流振動を模式的に図4-19に示す。パルスの電流振動においては(a)電流の急激な増加(図4-19,d-a), (b)小刻みな変動を伴う電流のゆるやかな減少(図4-19,a-b), (c)電流の急激な減少(図4-19,b-c)および(d)電流の強い抑制(図4-19,c-d)が繰り返される。

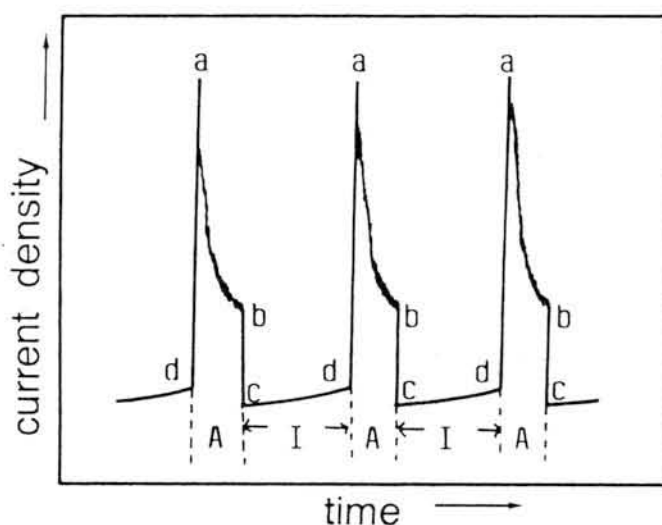


図4-19 パルス振動の模式図

パルスの振動は、電解液の組成を一定にして電位を変化させた場合には、負側の電位(図4-6)で、電位を一定にして電解液の組成を変えた場合には、POOAに対してカドミウムイオンの濃度が低い条件(図4-7, 図4-8)で観測される。また、パルスの電流振動が観測される実験条件で、溶液をかく拌しながら電流-時間曲線を測定すると、パルスの電流振動(図4-6,(3))における電流の強い抑制は消失し、小振動が観測される(図4-12)。かく拌によりカドミウムイオンの拡散層を薄く保つと、パルスの電流振動における電流の周期的な強い抑制が消失することは、パルスの電流振動が観測される際に、カドミウムイオンの厚い拡散層が周期的に形成されていることを示唆する。これらの結果と、POOAの濃度を一定にしてカドミウムイオンの濃度を低くした場合に、カドミウムイオンの還元に対するPOOAの強い抑制効果が現れる(図4-7, 図4-8)ことを考慮すると、パルスの電流振動は、次のような過程により発現すると考えられる。

- (1) 電解を開始する前の陰極表面におけるカドミウムイオン濃度は、母液濃度に等しく、そのため、POOAの抑制効果は弱く、電解を開始すると、大きな電流が流れる。
- (2) 電解により陰極表面のカドミウムイオン濃度が低下するにしたがって、電流は徐々に減少する。
- (3) 陰極表面のカドミウムイオン濃度が減少して臨界値に達すると、カドミウムイオンの還元・析出に対するPOOAの抑制効果が強く現れ、電流は急激に低い値まで抑制される。
- (4) 電流が抑制されている間にも、母液側からカドミウムイオンが拡散によって補給されるため、陰極表面のカドミウムイオンの濃度は増加し、表面濃度が臨界値に達すると、POOAの抑制効果は弱くなり、電流は急激に増大する。

このような(2)～(4)の過程を繰り返すことにより、パルス的な電流振動が発現するものと考えられる。

これまで述べてきたように、POOAを含む硫酸酸性水溶液からカドミウムを結晶電析させる際には、実験条件に依存して、振幅が小さくて周期の短い小振動と、振幅が大きくて周期の長いパルス的な電流振動とが観測された。小振動が観測される場合には、薄い花卉状または板状のカドミウム結晶の集合体が数多く析出した。これらの結晶の縁の部分で、カドミウムの結晶成長とPOOAの吸着層の形成が競争的に生じ、カドミウムイオンの還元に対するPOOAの抑制効果が周期的に変化する結果、小振動が発現することが明らかになった。一方、パルス的な振動が観測される場合には、小さな粒状結晶が数多く析出した。粒状結晶からなる比較的平滑な陰極表面において、カドミウムイオンの拡散層が周期的に形成され、カドミウムイオンの還元に対するPOOAの強い抑制効果が周期的に現れる結果、パルス的な電流振動が発現することが明らかになった。

2 カドミウムの結晶電析過程における電流振動に 及ぼすハロゲン化物イオンの影響

2. 1 実 験

2. 1. 1 装置と方法

電流－電位曲線と電流－時間曲線の測定ならびに電析カドミウムの表面形態と結晶配向の検討に用いた装置と方法は，“第一章金属の結晶電析過程における電位振動”で用いたものと同じである。

2. 1. 2 試薬と電極材料

使用した試薬は，“第三章3カドミウムイオンのポーラログラフ的還元に及ぼすN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミンの抑制効果”で用いたものと同じである。陰極には，前処理(第一章1)した低炭素鋼板(日新製鋼製NCB)の上に，カドミウムを電析(第四章1)させたものを用いた。陽極には，白金板(田中貴金属製，純度99.9%)を用いた。

2. 2 実験結果

2. 2. 1 POOA-10とハロゲン化物イオン共存下で測定した電流－電位曲線

POOA-10とハロゲン化物イオン(Cl^- , Br^- , I^-)を共存させて測定したカドミウムイオンの電流－電位曲線を図4-20に示す。0.1Mのカドミウムイオンを含む溶液(0.5M H_2SO_4)について測定した曲線は， -0.62V より電流が急激に増加する曲線となった(図4-20,(1))。カドミウムイオンと5mMのハロゲン化物イオンを含む曲線は，カドミウムイオンのみを含む曲線と重なり，変化は認められなかった(図4-20,(2))。5mMのPOOA-10のみを添加して測定した曲線は， -1.0 から -1.4V の電位範囲において，電流がゼロ近くまで抑制されたN字型の曲線となった(図4-20,(3))。POOA-10とハロゲン化物イオンを共存させて測定した曲線は，POOA-10のみを添加した曲線に比べて， -0.8 から -1.4V の電位範囲において，電流の増加が認められた(図4-20,(4)～(6))。電流の増加は，塩化物イオン，臭化物イオン，ヨウ化物イオンの順に大きくなった。

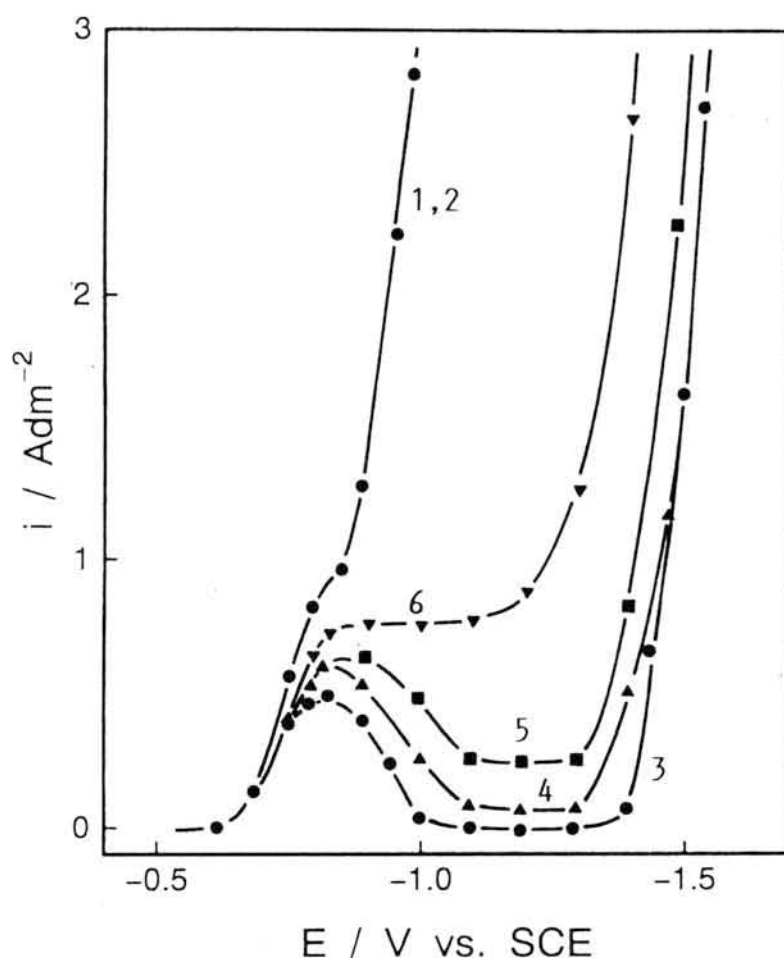


図4-20 P00A-10とハロゲン化物イオン共存下で測定した電流－電位曲線

- 1) 0.5M H_2SO_4 + 0.1M CdSO_4 , 2) 1)+5mM KCl, KBr, KI, 3) 1)+5mM P00A-10,
4) 3)+5mM KCl, 5) 3)+5mM KBr, 6) 3)+5mM KI

2. 2. 2 P00A-10とハロゲン化物イオン共存下で測定した電流－時間曲線

0.4Mのカドミウムイオンと5mMのP00A-10を含む溶液に臭化物イオンを添加して、 -0.95V で測定した電流－時間曲線を図4-21に示す。カドミウムイオンとP00A-10のみを含む溶液について測定したところ、振幅約 8A/dm^2 、周期約12秒のパルスの電流振動が観測された(図4-21,(1))。5mMのP00A-10と0.5mMの臭化物イオンを共存させると、パルスの電流振動の振幅は約 5.8A/dm^2 と小さくなり、周期は約3.1秒と短くなった(図4-21,(2))。さらに、5mMの臭化物イオンを共存させると、電流は電解開始10秒後から 3.7A/dm^2 で一定値を示し、パルスの電流振動は消失した(図4-21,(3))。このように、添加するハロゲン化物イオンの濃度を高くすると、パルスの電流振動が消失し、電流が一定値を示す傾向は塩化物イオンとヨウ化物イオンについても認められた。

カドミウムイオンとP00A-10を含む溶液に1mMのハロゲン化物イオンを添加し

て測定した電流－時間曲線を図4-22に示す。塩化物イオンを添加した場合には、振幅約 7.8A/dm^2 、周期約5.8秒のパルス的な電流振動が観測された(図4-22,(1))。臭化物イオンを添加した場合には、振幅約 5A/dm^2 、周期約2.3秒のパルス的な電流振動が観測された(図4-22,(2))。ところが、ヨウ化物イオンを添加すると、電流は 3.7A/dm^2 で一定値を示した(図4-22,(3))。

POOA-10の濃度を一定(5mM)とし、ハロゲン化物イオンの濃度を変化させて電流－時間曲線を測定したところ、ハロゲン化物イオンの濃度を高くすると、パルス的な電流振動は消失し、電流は一定値を示した(図4-21)。パルス的な電流振動における最も低い電流値(下限の電流値)と一定電流値を、ハロゲン化物イオン濃度の対数に対してプロットした結果を図4-23に示す。いずれの場合にも、ハロゲン化物イオンの濃度を高くするにしたがって、下限の電流値(図4-23, ●■▲)は高電流密度側へ移行した。さらに濃度を高くすると、パルス的な電流振動は消失し、電流は一定値(図4-23, ○□△)を示した。パルス的な電流振動が消失する電流密度は塩化物イオンについては50mM、臭化物イオンについては5mM、ヨウ化物イオンについては0.1mMであった。

パルス的な電流振動において下限の電流値を保つ時間を、塩化物イオンと臭化物イオン濃度の対数に対してプロットした結果を図4-24に示す。ヨウ化物イオンについては、低濃度でパルス的な電流振動が消失したので、下限の電流値を保つ時間に対するヨウ化物イオンの影響を検討することはできなかった。下限の電流値を保つ時間は、塩化物イオンと臭化物イオンの濃度を高くするにしたがって、次第に短くなった。

パルス的な電流振動における最も高い電流密度(上限の電流密度)を、塩化物イオンと臭化物イオン濃度の対数に対してプロットした結果を図4-25に示す。塩化物イオンと臭化物イオンの濃度を高くすると、上限の電流値は次第に低くなった。

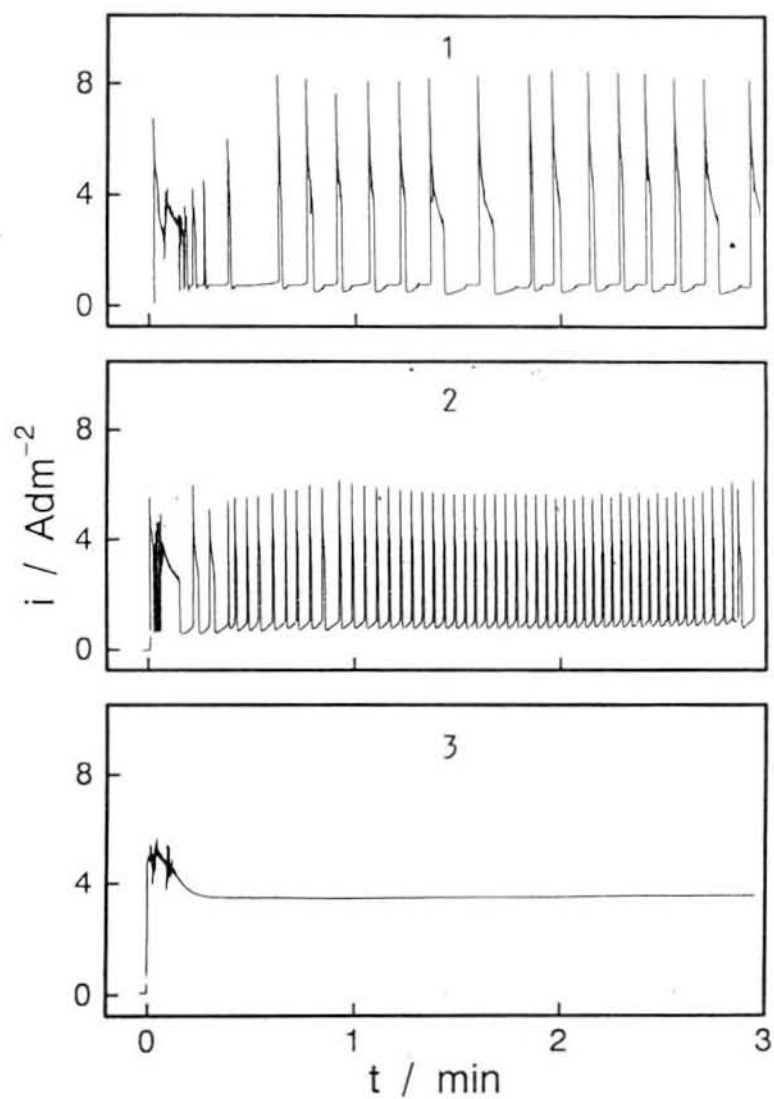


図4-21 P00A-10と臭化物イオンを共存させて測定した電流－時間曲線
 溶液：1) $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{M CdSO}_4 + 5\text{mM P00A-10}$, 2) 1) + 0.5mM KBr ,
 3) 1) + 5mM KBr , 電位： -0.95V ,

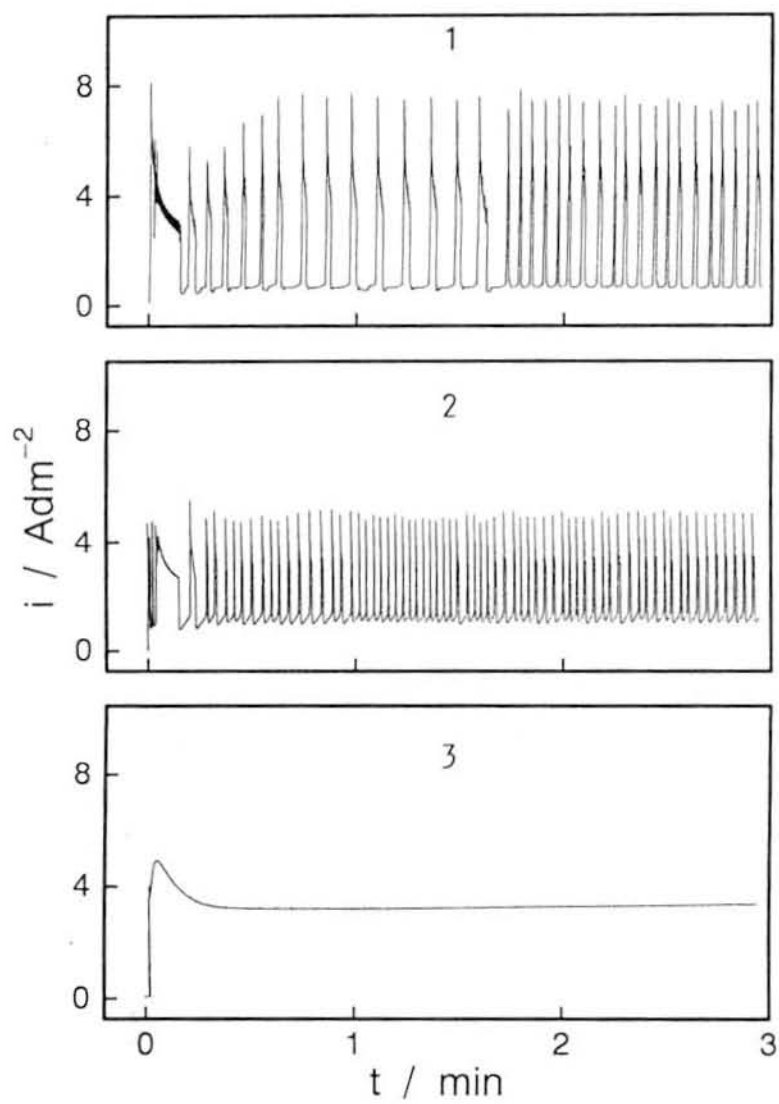


図4-22 P00A-10とハロゲン化物イオンを共存させて測定した電流－時間曲線

溶液：1) $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{M CdSO}_4 + 5\text{mM P00A-10} + 1\text{mM KCl}$

2) $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{M CdSO}_4 + 5\text{mM P00A-10} + 1\text{mM KBr}$

3) $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{M CdSO}_4 + 5\text{mM P00A-10} + 1\text{mM KI}$

電位： -0.95V

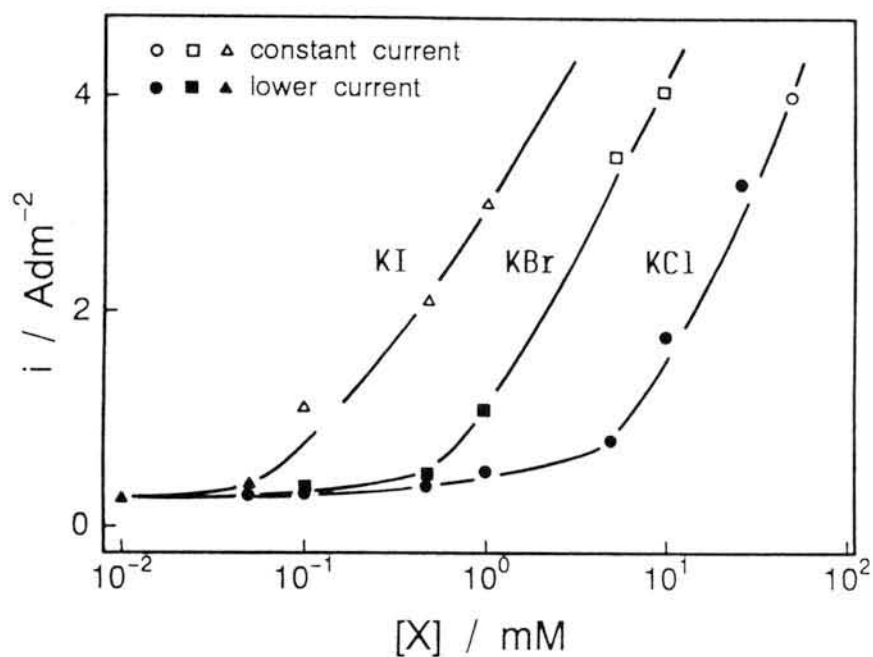


図4-23 パルス振動の下限の電流値に及ぼすハロゲン化物イオン濃度の影響

溶液：0.5M H_2SO_4 + 0.4M CdSO_4 + 5mM POOA-10 + [X], X=KCl, KBr, KI,

電位：-0.95V

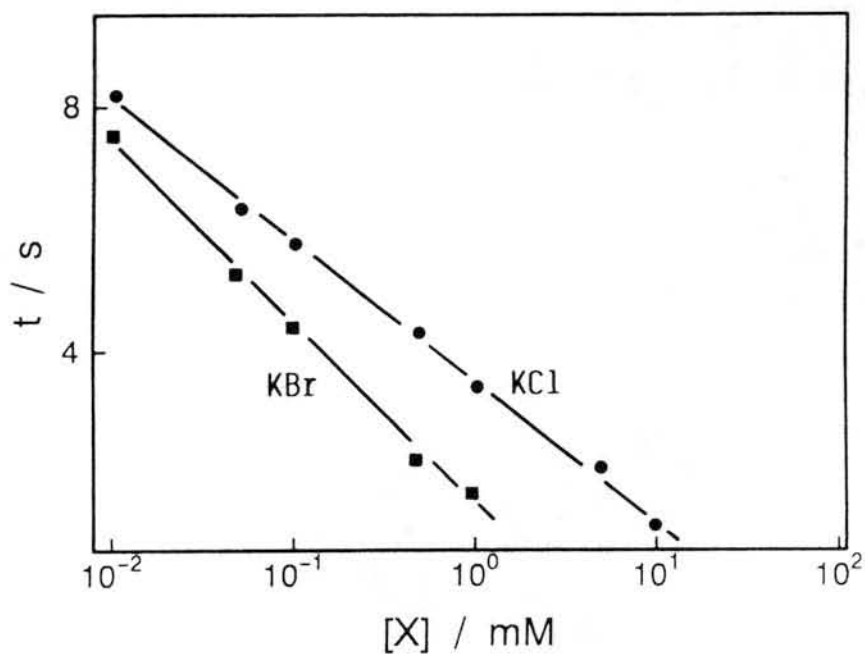


図4-24 パルス振動の下限の電流値を保つ時間に及ぼす

ハロゲン化物イオン濃度の影響

溶液：0.5M H_2SO_4 + 0.4M CdSO_4 + 5mM POOA-10 + [X], X=KCl, KBr

電位：-0.95V

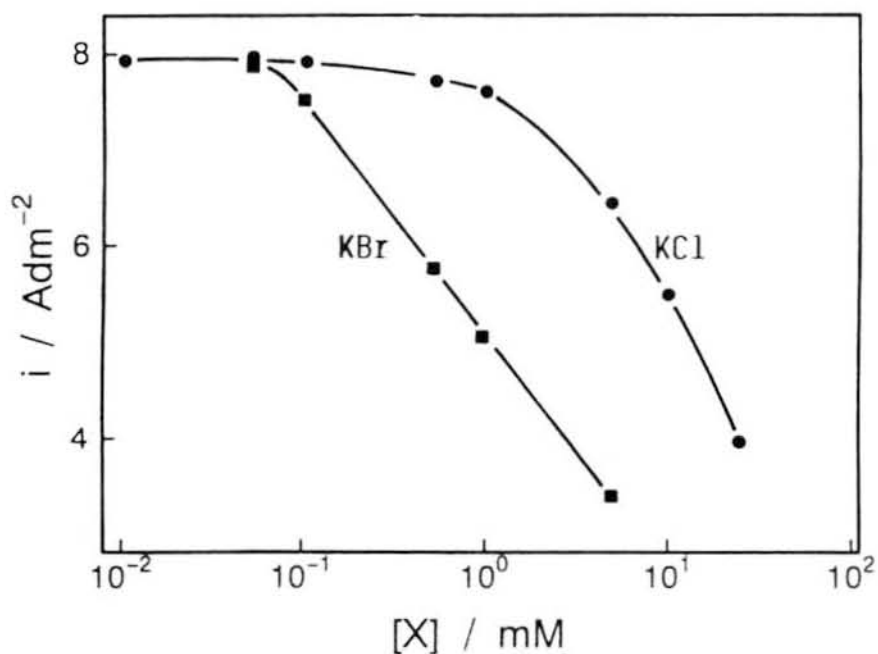


図4-25 パルス振動の上限の電流値に及ぼすハロゲン化物イオン濃度の影響

溶液：0.5M H_2SO_4 + 0.4M CdSO_4 + 5mM POOA-10 + [X], X=KCl, KBr, 電位：-0.95V

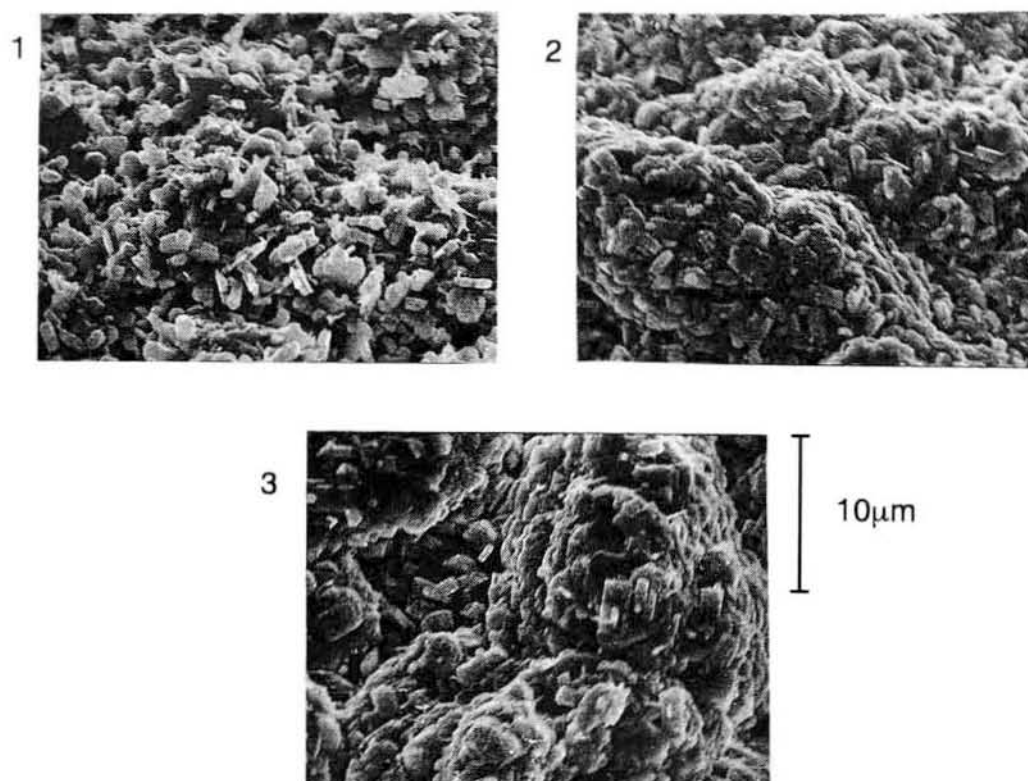


図4-26 電析カドミウムの結晶形態に及ぼす臭化物イオンの影響

溶液：0.5M H_2SO_4 + 0.4M CdSO_4 + 5mM POOA-10 + [KBr], 1) 0mM, 2) 0.5mM, 3) 5mM, 電位：-0.95V

2. 2. 3 電析カドミウムの表面形態

POOA-10と臭化物イオンを含む溶液から -0.95V で電解して得た電析カドミウムの表面写真を図4-26に示す。POOA-10(5mM)のみを含む溶液から得た電析カドミウムの表面には、縁の部分が不規則な小結晶が数多く認められた(図4-26,(1))。POOA-10と臭化物イオン(0.5mM)を共存させた場合には、一辺が1から $3\mu\text{m}$ の板状結晶の集合体が析出していた(図4-26,(2))。POOA-10の濃度を一定とし、臭化物イオンの濃度を高く(5mM)すると、板状結晶の厚さは厚くなり、電析物の凹凸は増大した(図4-26, (3))。

POOA-10(5mM)と三種類のハロゲン化物イオン(1mM)を含む溶液から得た電析カドミウムの表面写真を図4-27に示す。POOA-10と塩化物イオンを共存させた場合には、縁の部分が不規則な小さな結晶が数多く認められた(図4-27,(1))。臭化物イオンを共存させた場合には縁の部分が丸みをもつ板状結晶の集合体が観察された(図4-27,(2))。ヨウ化物イオンを共存させた場合には、縁の部分が明確な板状結晶の集合体が認められた(図4-27,(3))。電析カドミウムの結晶形態は、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンの順に明確になった。

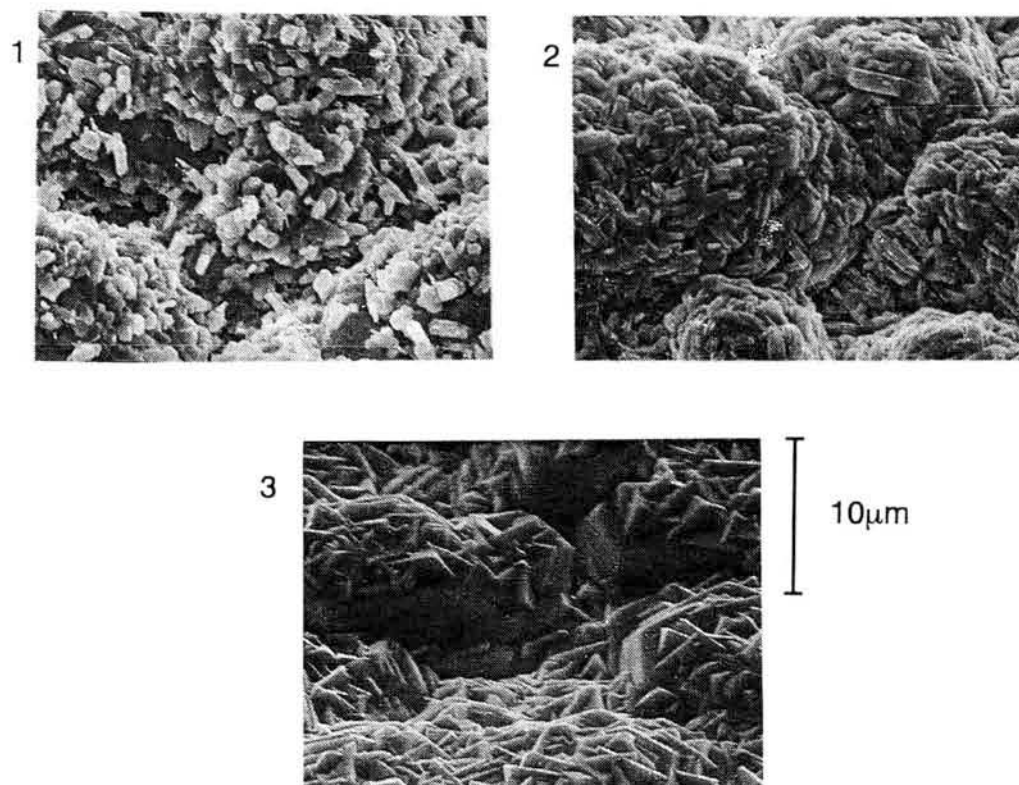


図4-27 電析カドミウムの結晶形態に及ぼすハロゲン化物イオンの影響

溶液： $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{M CdSO}_4 + 5\text{mM POOA-10} + 1\text{mM X}$, X= 1) KCl, 2) KBr, 3) KI,

電位： -0.95V

2. 3 考 察

2. 3. 1 カドミウムイオンの還元に及ぼすハロゲン化物イオンの影響

POOA-10とハロゲン化物イオンを共存させた硫酸酸性水溶液について測定した電流-電位曲線(図4-20)において、ハロゲン化物イオンのみを添加して測定した曲線(図4-20,(2))は、ハロゲン化物イオンを含まない溶液の曲線(図4-20,(1))と重なり変化は認められない。この事より、ハロゲン化物イオン単独では、カドミウムイオンの還元に影響を及ぼさないことがわかる。POOA-10のみを添加して測定すると、N字型の曲線(図4-20,(3))が得られ、POOA-10は、負側の電位においてカドミウムイオンの還元を強く抑制することがわかる(第四章 1)。POOA-10とカドミウムイオンを共存させると、 -0.8 から -1.4V の電位範囲において、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンの順に還元電流の増加が認められる(図4-20, (4)~(6))。この還元電流が増加する順序は、ハロゲン化物イオンの特異吸着力が強くなる順序と一致している。ハロゲン化物イオンの特異吸着力が強くなる順に、カドミウムイオンの還元に対するPOOA-10の抑制効果が弱められるという結果は、滴下水銀電極を用いた実験[85]でも得られており、ハロゲン化物イオンはPOOA-10の抑制効果を弱めることが明らかになった。しかし、カドミウムイオンの還元に対するPOOA-10の抑制効果がハロゲン化物イオンによって弱められる電位範囲(-0.5 ~ -1.4V)において、POOA-10の吸着はハロゲン化物イオンの影響を受けないことが、電気毛管曲線の測定により示されており[85]、ハロゲン化物イオンによる上述の効果は、POOA-10の吸着層の構造が変化することによって現れるものではないと考えられる。

硫酸酸性水溶液中において、カドミウムイオンが単独で水銀電極上に吸着することはないが、特異吸着するハロゲン化物イオンを共存させると、カドミウムイオンの特異吸着が誘発されるとの報告がある[78,79]。この場合、カドミウムイオンの吸着量は、ハロゲン化物イオンの特異吸着力が強くなる順に増加する。本研究においても、ハロゲン化物イオンの特異吸着力が強くなる順に、POOA-10の抑制効果が弱められ、還元電流が増加したことより、カドミウム陰極上へのカドミウムイオンの吸着がハロゲン化物イオンにより誘発されることによって還元電流が増加するものと考えられる。

2. 3. 2 電流振動に及ぼすハロゲン化物イオンの影響

下限の電流値に及ぼす影響 POOA-10(5mM)と臭化物イオンを共存させて測定した電流-時間曲線(図4-21)において、臭化物イオンの濃度を高くすると、パルス

的な電流振動は消失し、電流は一定値を示す。また、一定濃度のハロゲン化物イオン(1mM)を添加して測定した電流－時間曲線(図4-22)から、電流－時間曲線に及ぼすハロゲン化物イオンの影響は特異吸着力の強いものほど顕著になることがわかる。さらに、ハロゲン化物イオンの濃度を高くすると、パルス的な電流振動の下限の電流値が高電流密度側へ移行して、電流振動が消失するという結果は、塩化物イオンとヨウ化物イオンについても得られ(図4-23)、電流振動が消失する際のハロゲン化物イオンの濃度は、ヨウ化物イオン(0.1mM)、臭化物イオン(5mM)、塩化物イオン(50mM)の順に高くなった。このように電流振動の下限の電流値と電流－時間曲線の定常電流値が高電流密度側へ移行するのは、先に述べたように、ハロゲン化物イオンがカドミウムイオンの還元に対するPOOA-10の抑制効果を弱めるためと考えられる。

パルス的な電流振動において低い電流値を保つ時間(図4-19,I)は、ハロゲン化物イオンの濃度を高くするにしたがって、次第に短くなる(図4-24)。陰極表面におけるカドミウムイオンの濃度は、電流が流れている間(図4-19,A)にカドミウムイオンの還元・析出によって臨界値まで減少し、電流が低い値を保つ間に母液からのカドミウムイオンの拡散によって復元される(第四章1)。したがって、拡散によってカドミウムイオンが補給される時間、すなわち低い電流値を保つ時間が短くなるほど、急激に電流が増加する際(図4-19,d)のカドミウムイオンの表面濃度は低くなる。すでに第四章1で述べたように、電流の急激な上昇(図4-19,d-a)は、陰極表面においてカドミウムイオンの濃度が復元され、臨界値に達すると、カドミウムイオンの還元に対するPOOA-10の抑制効果が急激に弱くなるために生じる。上述のように、ハロゲン化物イオンを添加すると、低い電流値を保つ時間が短くなることは、ハロゲン化物イオンの添加により、低いカドミウムイオン濃度でPOOA-10の抑制効果が急激に弱められることを示す。このように、ハロゲン化物イオンがカドミウムイオンの還元に対する有機カチオンの抑制効果を弱める作用は、第三章において述べたように、カドミウムイオンとハロゲン化物との錯イオン形成によって生じるものと考えられる。

上限の電流値に及ぼす影響 パルス的な電流振動の上限の電流値は、ハロゲン化物イオンの濃度を高くするにしたがって、次第に低電流密度側へ移行する(図4-25)。パルス的な電流振動において、下限の電流値(図4-19,d)から上限の電流値(図4-19,a)への移行は極めて急激であるので、電流が上限の値を示す際のカドミウムイオンの表面濃度は、電流が急激に上昇する際の表面濃度に等しいと考えられる。

したがって、電流が強く抑制される時間(図4-19,I)が短くなると、急激に電流が上昇する際の表面濃度は低くなり、電流振動の上限の電流値は低電流密度側へ移行することになる。また、電流が流れる時間(図4-19,A)は、ハロゲン化物イオンの濃度を高くするにしたがって、次第に短くなる(図4-21)。これは、抑制時間が短くなるにしたがって、急激に電流が上昇する際のカドミウムイオンの陰極表面濃度が低くなり、POOA-10の強い抑制効果が現れる臨界値(第四章1)まで、表面濃度が短時間で減少するためと考えられる。

2. 3. 3 表面形態に及ぼすハロゲン化物イオンの影響

POOA-10を含む溶液から-0.95Vで電解して得た電析カドミウムの表面には、縁の部分が不規則な小さな板状のカドミウム結晶が数多く認められる(図4-26,(1))。一方、POOA-10と臭化物イオンを共存させて得た電析カドミウムの表面には、厚みのある板状結晶の集合体が認められる(図4-26,(2)(3))。板状結晶の厚さは、臭化物イオンの濃度を高くすると厚くなり、また、電析物の凹凸は、臭化物イオンの濃度を高くすると大きくなる。これらの事は、ハロゲン化物イオンがカドミウムの結晶成長に対するPOOA-10の抑制効果を弱めることを示す。

POOA-10と三種類のハロゲン化物イオン(1mM)を共存させて得た電析カドミウムの表面写真において(図4-27)、塩化物イオンを共存させた場合には、多数の小さな板状結晶が認められ(図4-27,(1))、POOA-10のみを含む溶液から得た電析カドミウムの表面形態(図4-26,(1))と著しい差は認められなかった。臭化物イオンを共存させると、縁の部分が丸みを帯びた板状結晶の集合体が認められ(図4-27,(2))、ヨウ化物イオンを共存させた場合には、縁の部分が明確な板状結晶からなる集合体が認められた(図4-27,(3))。第四章1で述べたように、縁の部分が不明確な小さなカドミウム結晶はPOOA-10が密な吸着層を形成する負側の電位で析出し、縁の部分が明確な板状結晶は、密な吸着層を形成できない正側の電位で析出する。したがって、析出するカドミウム結晶が小さく不規則なものから明確で大きなものへ変化することは、POOA-10の吸着層の密度が、特異吸着力が強くなる塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンの順に、低下することを示す。カドミウムの結晶成長がPOOA-10の密な吸着層によって等方的に強く抑制されると、結晶は小さくて縁が不規則なものとなり、一方、ハロゲン化物イオンによって結晶成長に対するPOOA-10の抑制効果が弱められ、結晶の成長速度が適度に制御されると、個々の結晶面の特性(結晶面の原子密度、結晶面上のPOOA-10とカドミウムイオン濃度など)に依存した結晶成長の異方性[84]が現れて、明確な板状結

晶となるものと考えられる。

これまで述べてきたことより、ハロゲン化物イオンは、固体電極上でのカドミウムイオンの還元に対するPOOA-10の抑制効果を、特異吸着力が強くなる塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンの順に弱めること、およびハロゲン化物イオンを添加するとパルス的な電流振動の振幅は小さく、周期は短くなることが明らかになった。また、電析カドミウムの結晶形態は、ハロゲン化物イオンの特異吸着力が強くなるにしたがって、小さくて不規則なものから、大きくて規則的なものへと変化することが判明した。

まとめ

本章では、エチレンオキシド鎖の長さの異なる二種類のN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミン(POOA-1, POOA-10)共存下で、硫酸酸性水溶液から電位規制法によりカドミウムを結晶電析させる際に観測される電流振動の発現機構、および電流振動の振幅・周期に及ぼすハロゲン化物イオンの影響について討した。

カドミウムイオンを含む硫酸酸性水溶液にPOOAを添加して電流-電位曲線を測定したところ、負側の電位(-0.8~-1.4V)でカドミウムイオンの還元電流がより強く抑制されるN字型の曲線が得られた。このN字型の電流-電位曲線は、電位を負側に設定するにしたがって、水素イオンを付加して第四級アンモニウムイオンとなったPOOAが、より強く陰極上に吸着し、密な吸着層を形成することに起因して出現することが判明した。また、エチレンオキシド鎖の長いPOOAの方が、より強くカドミウムイオンの還元を抑制することが明らかになった。溶液の組成を一定にして電解電位を変化させて電流-時間曲線を測定したところ、正側の電位では、振幅が小さくて周期の短い小振動が観測され、負側の電位では、振幅が大きくて周期の長いパルス的な電流振動が観測された。また、電解電位を一定にして、溶液の組成を変化させて電流-時間曲線を測定したところ、一定濃度のPOOAに対してカドミウムイオンの濃度を高くすると小振動が観測され、低くするとパルス的な電流振動が観測された。これらの結果と電流-電位曲線の測定結果から得られた知見とを併せ検討した結果、固体陰極上におけるカドミウムイオンの還元に対するPOOAの抑制効果は、電位を負側に設定し、POOAに対してカドミウムイオンの濃度を低くした場合に強く現れることが明らかになった。また、電流振動に及ぼすかく拌の影響について検討したところ、溶液をかく拌するとパルス的な電流振動は小振動へと変化した。

電析カドミウムの表面形態を観察したところ、POOA-1を添加した溶液からの結晶電析過程において小振動が観測される場合には、薄い花卉状のカドミウム結晶の集合体が認められた。また、POOA-10を添加した溶液からの電析過程において小振動が観測される場合には、板状結晶の集合体が認められた。小振動が観測される場合には、花卉状または板状結晶の広い底面の垂直方向への結晶成長はPOOAによって抑制され、花卉状または板状結晶の縁の部分が優先的に成長することが明らかになった。一方、POOA-1または-10を添加した溶液からの結晶電析過程において、パルス的な電流振動が観測される場合には、陰極上にはいずれ

も小さな粒状結晶が認められた。この事より、パルス的な電流振動が観測される場合には、結晶の成長が等方的に強く抑制されることが明らかになった。

このような電気化学的な実験結果と第三章で得られた基礎的な知見を併せ考察したところ、小振動は、花卉状または板状結晶の縁の部分において、拡散速度の速いカドミウムイオンの還元・析出にともなう結晶面の出現と、拡散速度の遅い POOA の飽和吸着層の形成とが競争的に生じるために発現することが明らかになった。一方、パルス的な電流振動は、粒状結晶からなる比較的平滑な表面において、カドミウムイオンの陰極表面濃度の電解による減少にともなう POOA の強い抑制効果の出現と、拡散による表面濃度の復元にともなう POOA の強い抑制効果の消滅が繰り返し生じるために発現することが明らかになった。

ハロゲン化物イオンと POOA を共存させて、パルス的な電流振動が観測される条件で電流－時間曲線を測定したところ、ハロゲン化物イオンは POOA の抑制効果を弱め、パルス的な電流振動を消失させることが明らかになった。また、POOA とハロゲン化物イオンを共存させて得た電析カドミウムの表面形態を観察したところ、ハロゲン化物イオンは、その特異吸着力が強くなる順に、カドミウムの結晶成長に対する POOA の抑制効果を弱めることが判明した。この結果、電析カドミウムの結晶形態は、ハロゲン化物イオンの添加により、粒状から板状へと変化した。